



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Caracterización de nanoburbujas en soluciones salinas

Carlos Andrés Sjogreen Blanco

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Física
Bogotá D.C., Colombia
2015

Caracterización de nanoburbujas en soluciones salinas

Carlos Andrés Sjogreen Blanco

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al título
de:

MAESTRÍA EN CIENCIA - FÍSICA

Director (a):

Ph.D. DAVID LANDÍNEZ TÉLLEZ

Línea de Investigación:

MATERIA CONDENSADA

Grupo de Investigación:

GRUPO DE FÍSICA DE NUEVOS MATERIALES

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias, Departamento de Física

Bogotá D.C., Colombia

2015

*A mis padres Digna y Carlos
y a Ivys*

*Nunca consideres el estudio como una
obligación, sino como una oportunidad para
penetrar en el bello y maravilloso mundo del
saber.*

Albert Einstein

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer al doctor David Landinez Tellez por aceptar dirigir mi trabajo de grado, por haberme dado la confianza para trabajar en el Grupo de Física de Nuevos Materiales y por haberme respaldado a lo largo del desarrollo de mi trabajo final de maestría, también deseo agradecer al doctor Javier Rosas Rojas por su gran apoyo y análisis crítico en el desarrollo de este trabajo de grado.

Existen muchas otras personas que directa o indirectamente contribuyeron al desarrollo de mi trabajo de grado y que no podría mencionar una a una a todos ellos también agradezco.

Resumen

Se propone la caracterización de nanoburbujas de oxígeno en soluciones salina de NaCl con el fin de explorar la concentración y tamaño por medio de saturación de oxígeno en la solución, y por procesos de cavitación para así caracterizar los diferentes tamaños y los niveles de agregación. Se cambian el pH de la solución, la temperatura y observando el proceso a diferentes tiempos. El método fundamental utilizado es la cavitación. El procedimiento para conseguir las nanoburbujas será a una temperatura predeterminada, inyectándole oxígeno a la solución a través de un medio difusivo, por rotación, de tal manera que se distribuya homogéneamente en la solución para la creación de las nanoburbujas. Al final la solución obtenida se sometió a varios muestreos a diferentes tiempos para observar cambios en las nanoburbujas. La caracterización de la solución se realizó mediante la técnica dispersión de luz dinámica (DLS) para observar el tamaño. La concentración se sometió a un proceso semicuantitativo teniendo en cuenta la concentración de partículas patrón y la tasa de conteo por segundo del dispositivo. Adicionalmente se midió el Potencial ζ para tener una medida sobre la agregación y estabilidad de las nanoburbujas, este procedimiento se realizó a diferentes temperaturas y pHs.

Palabras clave: nanoburbujas, oxígeno, Potencial Zeta, DLS, solución salina
Tecnologías y ciencias médicas

Abstract

Characterization of nanobubbles of oxygen NaCl saline solution in order to explore the concentration and size by means of oxygen saturation in the solution by cavitation processes is proposed in order to characterize different sizes, little aggregation capacity changing the pH of the solution, temperature and observing the process at different times. The basic method is cavitation, the procedure for obtain the nanobubbles is at predetermined temperature by injecting oxygen into the solution through a diffusive medium and spin evenly around the solution to create nanobubbles. At the end the solution obtained is subjected to several samples at various times to observe changes in nanobubbles. Characterization of the solution is performed by the technique of dynamic light scattering (DLS) to observe size. The concentration was submitted by a semiquantitative process considering particle concentration pattern and the count rate per second of the device, additionally the potential ζ is measured to have a measure of aggregation and stability of nanobubbles, this procedure was carried out at different temperatures and pH.

Keywords: nanobubbles, oxygen, Zeta potential, DLS, saline solutions, Technology and medical sciences

Contenido

	Pág.
Resumen.....	IX
Lista de figuras	XIII
Lista de tablas.....	XV
Lista de Símbolos y abreviaturas	XVI
Introducción	1
Objetivos	5
1. Marco Teórico	6
1.1 Velocidad ascenso lenta	6
1.2 Presión en el interior de las nanoburbujas (efecto de auto-compresión)	7
1.2.1 Tensión superficial.....	7
1.2.2 Ecuación de Young-Laplace	10
1.3 Ecuación de Kelvin.....	14
1.4 Teoría de Nucleación	17
1.5 Zona Interfacial	20
1.6 Disolución de Gas	20
1.7 Fenómenos electro cinético: el potencial ζ Superficie cargada negativamente en las nanoburbujas	21
1.7.1 Ecuación de Navier-Stokes	22
1.7.2 Electro-ósmosis	24
1.8 La cavitación	28
1.8.1 Regímenes de flujo y definiciones básicas	28
1.8.2 Cavitación por ultrasonido	31
2. Desarrollo experimental	34
2.1 Dispersión de luz dinámica	34
2.2 Función temporal de autocorrelación de primer orden.	35
2.3 Función de correlación de segundo orden. Relación de Siegert.	37
2.4 Partículas bajo movimiento browniano	39
2.5 Equipos utilizados	42
2.5.1 Zetasizer Nano ZS.....	42
2.5.2 Montaje para la elaboración de las nanoburbujas	46
3. Resultados y discusión	48

4. Conclusiones y recomendaciones	67
4.1 Conclusiones	67
4.2 Recomendaciones	69
 A. Anexo: Tabla de conductividad vs. Concentración para diferentes soluciones y ficha técnica para el CABOSIL	 70
 B. Anexo: Descripciones técnicas de los equipos utilizados para la rotación y sonicación de las soluciones	 71
 Bibliografía.....	 72

Lista de figuras

Figura 1-1: Velocidad de ascenso en agua destilada, se puede observar que los datos describen la ecuación de Stokes [10].....	7
Figura 1-2: Configuración esquemática para verificar la ecuación (1.2).....	8
Figura 1-3: Esquema de la estructura molecular de la interfase liquido-vapor	9
Figura 1-4: Membrana de caucho al final del tubo cilíndrico. Una presión interior P_i se aplica, y es diferente a la presión por fuera P_a	11
Figura 1-5: Diagrama para derivar la ecuación de Young-Laplace	14
Figura 1-6: Cambio en la energía libre de Gibbs debido a la condensación del vapor a una gota de cierto radio. [12]	19
Figura 1-7: Esquema del potencial ζ [14].....	22
Figura 1-8: Electro-Ósmosis	24
Figura 1-9: Efecto del diámetro de la burbuja en el potencial ζ de acuerdo al trabajo de Takahashi [10]	26
Figura 1-10: Efectos del pH sobre el potencial ζ [10].....	27
Figura 1-11: Esquema de diferentes rangos de cavitación	28
Figura 2-1: Dispersión de luz en un sistema de partículas en movimiento.....	35
Figura 2-2: DLS en dos condiciones diferentes.....	41
Figura 2-3: Esquema del Zetasizer	45
Figura 2-4: Esquema del montaje para la producción de las nanoburbujas	46
Figura 3-1: Diámetro vs. Tiempo, a un pH 5 y un tiempo de revolución de 3 min	50
Figura 3-2: Diámetro crítico vs. Tiempo de revolución, a un pH 5.....	51
Figura 3-3: Diámetro de las nanoburbujas vs. Tiempo de revolución a un pH 7, a un tiempo de evolución de 1 hora, con una temperatura de 25 °C	52
Figura 3-4: Diámetro vs. Tiempo de revolución a un pH6, a un tiempo de evolución de 1 hora, con una temperatura de 25 °C	53
Figura 3-5: Diámetro vs. Tiempo de revolución a un pH 5 a un tiempo de evolución de 1 hora, con una temperatura de 25 °C	54
Figura 3-6: Diámetro vs. pH a un tiempo de revolución de 3 min a 25 °C , y un tiempo de evolución de 1 hora.....	55
Figura 3-7: Diámetro crítico vs. pH a un tiempo de revolución de 3 min y una temperatura de 25 °C	56
Figura 3-8: Diámetro vs. Tiempo a un pH 5 y una temperatura de 4 °C , y un tiempo de revolución de 3 min.....	57

Figura 3-9: Diámetro vs. Tiempo, a un pH 6 y a una temperatura de 4 °C , y un tiempo de revolución de 3 min.....	58
Figura 3-10: Diámetro vs. Tiempo a un pH 7 y una temperatura de 4 °C , y un tiempo de revolución de 3 min.....	59
Figura 3-11: Potencial ζ vs. Tiempo a un pH 7 a una temperatura de 25 °C y un tiempo de revolución de 7 min.....	60
Figura 3-12: Potencial ζ vs. Tiempo a un pH 6, una temperatura de 25 °C y un tiempo de revolución de 7 min.....	61
Figura 3-13: Conductividad vs. % NaCl a una temperatura de 25 °C	63
Figura 3-14: Conductividad vs. pH a una temperatura de 25 °C	64
Figura 3-15: Tasa de conteo vs. Concentración de CABOSIL	65

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1-1: Tensión superficial γ del agua a diferentes temperaturas	9
Tabla 3-1: relación entre los pH y el potencial ζ	60
Tabla 3-2: potenciales ζ con nanoburbujas sin filtrar y filtradas	62

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término
A	Área
C_p	Coeficiente de presión
C_T	Coeficiente de Temperatura
c	Velocidad del sonido
D	Coeficiente de difusión
d	Diámetro de la burbuja
E	Campo eléctrico
F	Fuerza
f	Frecuencia
Fr	Número de Froude
G	Energía de Gibbs
g	Aceleración de la gravedad
g_1	1er coeficiente de correlación
g_2	2do coeficiente de correlación
H	Constante de Henry
I	Intensidad de luz
k	Coeficiente de la transferencia de masa
N	Tasa de disolución
P	Presión
R	Radio
r	radio
T	Temperatura
t	Tiempo
V	Volumen
v	Velocidad
\vec{r}	Vector de posición
W	Trabajo

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término
δ	Coeficiente de amortiguamiento
γ	Tensión superficial
ε	Coeficiente de permitividad
ρ	Densidad del líquido
η	Viscosidad del líquido
θ	Ángulo de inclinación
κ	Coeficiente politrópico del gas
σ	Número de cavitación
τ	Tiempo adimensional
ν	Velocidad de ascenso
ω	Frecuencia angular
ζ	Potencial Zeta
ϕ	Parámetro dinámico de la burbuja

Subíndices

Subíndice	Término
L	Líquido
v	Vapor
0	Estado de referencia

Superíndices

Superíndice	Término
n	Exponente, potencia
'	Derivada

Abreviaturas

Abreviatura	Término
iep	Punto isoelectrico
pcc	Punto de carga cero
MB	Microburbujas

Introducción

Las nanoburbujas tienen un diámetro de menos de 10 micras y tienen características físicas únicas que difieren de otros tipos de burbujas. Por sus características únicas las nanoburbujas en la práctica permiten ser utilizadas en una variedad de campos. En los últimos años se ha acuñado un nuevo nombre a las nanoburbujas el de burbujas ultrafinas que significa literalmente burbujas extremadamente pequeñas. Así que en este trabajo se tratan indistintamente los dos términos. Burbujas con un diámetro menor de 50 micras se comprimen por los iones en la interfase gas-líquido hasta llegar a un diámetro crítico y las que están por debajo de su diámetro crítico aumentan. Esto da como resultado que la concentración de iones en la interfase gas-líquido aumente, y tanto la presión interna y la temperatura aumentan, lo que conduce a diversos tipos de fenómenos.

Las burbujas ultrafinas en realidad tienen una larga historia. En 1894, cuando la “*Royal Navy*” estaba probando un torpedero de alta velocidad fue la primera vez que descubrieron que una violenta vibración de la hélice del torpedero había corroído significativamente su superficie. Observaron que la hélice en movimiento generó una gran cantidad de burbujas y que su superficie realmente quedó cubierta de esas burbujas. Por lo tanto, explorar la hipótesis que la generación y extinción de las burbujas pueden ser una de las causas de la corrosión de la hélice. El uso de una hélice más grande o una velocidad de rotación más lenta moderaron el problema de cavitación. Sin embargo, habían llegado a un dilema en el que a pesar de que un torpedero de alta velocidad debe ser muy rápido, aumentando su velocidad podría ser un golpe fatal al mismo. La *Royal Navy* solicitó entonces a Lord Rayleigh (cuyo nombre de nacimiento era John William Strutt) que investigara posibles respuestas. Descubrió que las microburbujas generadas colapsaban en la superficie de la hélice y daban lugar a un flujo turbulento violento, altos niveles de calor y presión. Luego desarrolló un modelo [1]. La investigación científica a veces se origina de una necesidad práctica específica. La investigación anterior también reveló que el ruido de agua caliente en las calderas directamente antes del punto de ebullición alcanza niveles en el rango del ultrasonido, generado por las microburbujas.

La tecnología de burbujas ultrafina potencialmente podría ser utilizada en nuevos tipos de tratamientos médicos, además pueden causar propiedades de esterilización. Durante el proceso de concentración y colapso de burbujas ultrafinas se activa el oxígeno en las moléculas de aire y forma productos, por ejemplo, OH^- y O_3 , con propiedades de esterilización [2].

Una aplicación de generación de nanoburbujas es la eliminación de residuos [3]. Esto representa sólo un aspecto de los muchos usos beneficiosos de esta tecnología. Las nanoburbujas han demostrado tener potencial aplicación y utilización en una amplia gama de sectores industriales, como los productos farmacéuticos y cosméticos, hidropónico, la producción de alimentos y sistemas de filtración [4] [5] [6].

Actualmente, existen varios métodos establecidos para la producción de nanoburbujas. En las regiones con grandes poblaciones, un problema fundamental que debe abordarse es la eliminación de residuos biológicos y químicos [7]. Muchos de los métodos actualmente utilizados para hacer frente a este problema son costosos, logísticamente complejos e ineficientes, pero esta es un área donde la tecnología de nanoburbujas de oxígeno se destaca particularmente.

Mediante la introducción de nanoburbujas con oxígeno en un área objetivo, bacterias marinas son capaces de procesar más eficazmente los residuos y reutilizarlos para sus beneficios nutricionales. Esto se traduce en una reacción en cadena biológica que puede aumentar significativamente la biodiversidad y de población organismo en el entorno local. Mediante el uso de la tecnología de nanoburbujas se podrá contribuir de manera significativa a los esfuerzos de restauración y de sostenibilidad ambiental.

Las burbujas ultrafinas, luego de colapsar, generan oxígeno activo. La propiedad de esterilización también se puede mejorar mediante el uso de gases como el ozono. El oxígeno activo no tiene una larga vida útil y da como resultado que no hay materiales tóxicos, como trihalometanos. La esterilización usando nanoburbujas es un método extremadamente seguro e inocuo para su uso.

La tecnología de nanoburbujas se puede utilizar para promover el crecimiento de organismos. Esta tecnología está ganando la atención en la agricultura, la industria marina y campos de la medicina: cáncer de esófago, cáncer de laringe, cáncer de piel, enfermedad de las encías, la esclerosis arterial, infecciones, diálisis artificial. Hay datos controversiales

en estudio que están siendo realizados en investigaciones con enfermedades como asma, Alzheimer y Parkinson [8]. Cuando las nanoburbujas están presentes en las células de los organismos, y éstas se someten a procesos de congelación, las nanoburbujas evitan que la estructura se descomponga.

La fricción de arrastre del flujo de dos fases gas-líquido disminuye al aumentar la fracción de volumen microburbujas en el flujo [9].

El presente trabajo estudia la caracterización de nanoburbujas en una solución salina, haciendo énfasis en el análisis del comportamiento de su diámetro y su estabilidad, con respecto a diferentes parámetros, como son temperatura, tiempo de revolución (energía suministrada al sistema), tiempo de evolución, concentración de la solución, pH y potencial ζ .

Objetivos

Objetivo General

Producir y caracterizar nanoburbujas de oxígeno en solución salina NaCl .

Objetivos Específicos

1. Producir a partir de difusión de oxígeno en la solución y/o aplicando ultrasonido.
2. Caracterizar el tamaño y concentración de las nanoburbujas.
3. Se estudiará la estabilidad de las soluciones con nanoburbujas por medio del potencial ζ de la solución con nanoburbujas.
4. Estudiar la respuesta del cambio de pH para la producción de nanoburbujas por medio de la aplicación de electrólisis a la solución.

1.Marco Teórico

En el presente capítulo se definirán algunos de los conceptos fundamentales que se utilizarán en este documento. Se hablará en esta primera parte del tipo de estructura que caracteriza a las nanoburbujas. Se tratarán también algunas de las propiedades físicas que generan mayor interés dentro del estudio, y por las cuales se eligió esta familia de conceptos como objeto de estudio.

El tamaño de las nanoburbujas es del orden de 10 micras hacia abajo mientras que las microburbujas generalmente son del orden 10 micras hacia arriba. Dependiendo del campo de trabajo, se considera a una burbuja como microburbuja o no. Para el campo de bioactividad este tamaño es de 10-40 micras y para el campo de la física de fluidos de menos de 100 micras, como ejemplo.

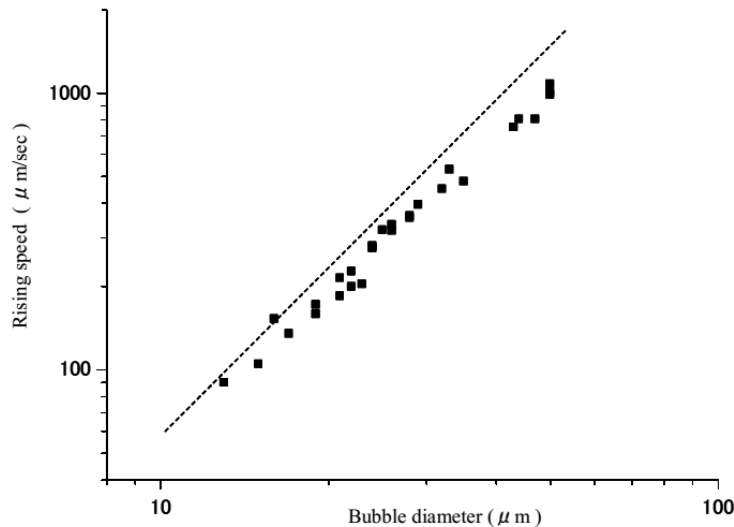
1.1 Velocidad ascenso lenta

La velocidad de ascenso de una nanoburbuja depende de las propiedades físicas de los líquidos. Para una microburbuja de $100\ \mu m$ de diámetro el número de Reynolds $R_e = \frac{d \cdot v \cdot \rho}{\eta}$, es casi 1 y su forma es esférica. Por los resultados experimentales la velocidad de ascenso cumple la ecuación de Stokes, la ecuación (1.1), aplicable a esferas sólidas [10].

$$v = \frac{\rho g d^2}{18\eta} \quad (1.1)$$

donde v es la velocidad de ascenso, ρ es la densidad del líquido, g es la aceleración de la gravedad, d es el diámetro de la burbuja y la η es la viscosidad del líquido.

Figura 1-1: Velocidad de ascenso en agua destilada, se puede observar que los datos describen la ecuación de Stokes [10]



1.2 Presión en el interior de las nanoburbujas (efecto de auto-compresión)

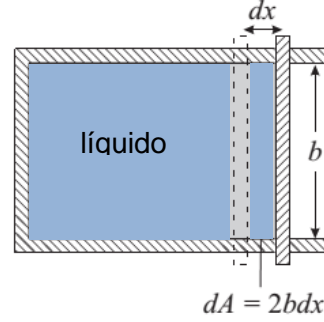
1.2.1 Tensión superficial

El siguiente experimento nos ayuda a definir la cantidad más fundamental en la ciencia de superficies. La tensión superficial: una película de líquido se extiende sobre un marco que tiene una corredera móvil (Figura 1.1). La película es relativamente gruesa, de modo que la distancia entre la parte posterior y superficies frontales es lo suficientemente grande como para evitar la superposición de las dos regiones interfaciales. Si se aumenta la superficie moviendo el deslizador un dx a la derecha, se ha realizado trabajo. Este trabajo dW es proporcional a la aumento de la superficie dA . El área de la superficie aumenta dos veces $b \cdot dx$, porque la película tiene un lado frontal y posterior.

Introduciendo la constante de proporcionalidad γ , la ecuación (1.2) es una ley empírica y una definición al mismo tiempo.

$$dW = \gamma \cdot dA \quad (1.2)$$

Figura 1-2: Configuración esquemática para verificar la ecuación (1.2)



La ley empírica es que el trabajo W es proporcional al cambio en el área superficial. Esto no sólo es cierto para infinitesimales, sino también para los aumentos significativos de la superficie: $\Delta W = \gamma \cdot \Delta A$. En general, la constante de proporcionalidad depende de la composición del líquido-gas, la temperatura y la presión, pero es independiente del área. Se define la constante de proporcionalidad como "tensión superficial" [11].

La tensión superficial también se puede definir por la fuerza F que se requiere para mantener el control deslizante en equilibrio con la fuerza tensional de la superficie:

$$|F| = 2 \cdot \gamma \cdot b \quad (1.3)$$

Ambas formas de la ley son equivalentes, siempre que el proceso sea reversible. Entonces se puede escribir

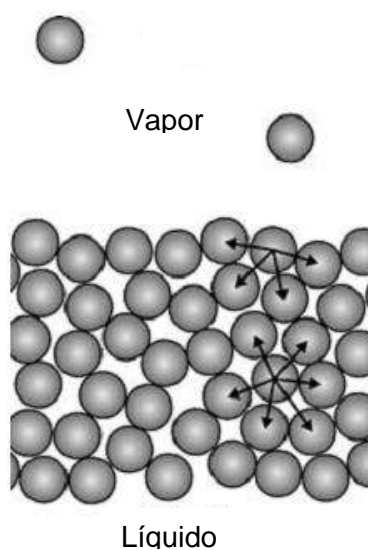
$$F = -\frac{dW}{dx} = -2 \cdot \gamma \cdot b \quad (1.4)$$

La fuerza está dirigida a la izquierda mientras que x incrementa a la derecha. Por lo tanto se tiene un signo negativo. Las unidades de la tensión superficial es $\frac{J}{m^2}$ o bien $\frac{N}{m}$. Las tensiones superficiales de los líquidos son del orden de 0,02 a 0,08 $\frac{N}{m}$ (Tabla 1-1).

Tabla 1-1: Tensión superficial γ del agua a diferentes temperaturas

	Temperatura ($^{\circ}C$)	γ (mN/m)
Agua	10	74.23
	25	71.99
	50	67.94
	75	63.57
	100	58.91

Figura 1-3: Esquema de la estructura molecular de la interface líquido-vapor



La interpretación de la tensión superficial a nivel molecular es que para las moléculas es energéticamente favorable el estar rodeada de otras moléculas. Las moléculas se atraen

unas a otras por diferentes interacciones tales como fuerzas de van der Waals o enlaces de hidrógeno. Sin esta atracción no habría una fase condensada en absoluto, sólo existiría la fase de vapor. La mera existencia de una fase condensada es evidencia de una interacción atractiva entre las moléculas. En la superficie las moléculas están sólo parcialmente rodeadas por otras moléculas y el número de moléculas adyacentes es menor que en la mayor parte del volumen (Figura 1-3). Esto es energéticamente desfavorable. A fin de que una molécula del volumen salga a la superficie se debe realizar un trabajo a dicha superficie. Teniendo en cuenta lo anterior, γ puede interpretarse como la energía necesaria para llevar moléculas desde el interior del líquido a la superficie y crear una nueva superficie. Por lo tanto, a menudo el término "energía superficial" se utiliza para hacer referencia a la constante γ . Esto podría conducir a cierta confusión. Para evitar dicha confusión se utiliza el término tensión superficial.

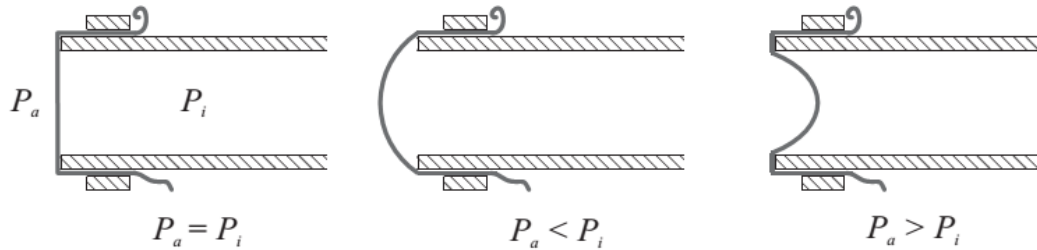
Con esta interpretación de la tensión superficial en mente, se nota que γ tiene que ser positiva. De lo contrario, la energía libre de Gibbs de la interacción sería repulsiva y todas las moléculas se evaporarían inmediatamente en la fase gaseosa.

1.2.2 Ecuación de Young-Laplace

▪ Superficies líquidas curvas

Se comienza describiendo un fenómeno importante. Si en equilibrio una superficie de líquido es curva, hay una diferencia de presión a través de ella. Para ilustrar esto se considera una parte circular de la superficie. La tensión superficial tiende a minimizar el área. Esto resulta en una geometría plana en la superficie. La presión sobre un lado debe ser mayor que en el otro. La situación es muy similar a la de una membrana de goma. Si, por ejemplo, se toma un tubo con un extremo con una membrana de goma, la membrana será plana (siempre que la membrana se encuentre bajo cierta tensión) (Figura 1-4). Seguirá siendo plana siempre y cuando el tubo esté abierto en el otro extremo y la presión dentro del tubo es igual a la presión exterior. Si ahora se insufla cuidadosamente en el tubo, la membrana se arquea hacia fuera y se convierte en curvada debido a la mayor presión en el interior del tubo. Si se succiona en el tubo, la membrana se infla dentro del tubo, porque ahora la presión exterior es mayor que la presión en el interior del tubo.

Figura 1-4: Membrana de caucho al final del tubo cilíndrico. Una presión interior P_i se aplica, y es diferente a la presión por fuera P_a



La ecuación de Young-Laplace relaciona la diferencia de presión entre las dos fases, ΔP , y la curvatura de la superficie:

$$\Delta P = \gamma \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.5)$$

R_1 y R_2 son los dos radios de curvatura principales. ΔP también se llama Presión de Laplace. La ecuación (1.5) se conoce como ecuación de Laplace.

Vale la pena describir los radios de curvatura principales con un poco más de detalle: la curvatura $\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$ en un punto en una superficie curvada de forma arbitraria se obtiene como sigue. En el lugar de interés se traza una normal a través de la superficie y luego se pasa un plano a través de esta línea, y la intersección de esta línea con la superficie. La línea de intersección será, en general, una curva en el punto de interés. El radio de curvatura R_1 es el radio de un círculo inscrito a la intersección en el punto de interés. El segundo radio de curvatura se obtiene haciendo pasar un segundo plano a través de la superficie que también contiene a la normal, pero perpendicular al primer plano. Esto da a la segunda intersección y conduce al segundo radio de curvatura R_2 . Así que los planos que definen los radios de curvatura deben ser perpendiculares entre sí y contienen la superficie normal. De lo contrario, su orientación es arbitraria. Una ley de la geometría diferencial dice que el valor $\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$ para una superficie arbitraria no

depende de la orientación, siempre y cuando los radios se determinen en direcciones perpendiculares.

La Ley de Laplace tiene varias implicaciones fundamentales:

- Si se conoce la forma de una superficie líquida se conoce su curvatura y se puede calcular la diferencia de presión.
- En ausencia de campos externos (por ejemplo, gravedad), la presión es la misma en todas partes en el líquido, de lo contrario habría un flujo de líquido a las regiones de baja presión. Por lo tanto, ΔP es constante y la Ley de Young-Laplace dice que en este caso la superficie del líquido tiene la misma curvatura en todas partes.

superficies líquidas:

- Con la ayuda de la ecuación de Young-Laplace (1.5) es posible calcular la forma en equilibrio de una superficie líquida. Si se conoce la diferencia de presión y algunas condiciones de contorno (tales como el volumen del líquido y su línea de contacto) se puede calcular la geometría de la superficie del líquido.

La forma de la superficie del líquido se puede describir matemáticamente por una función $z = z(x, y)$. La coordenada z de la superficie se da en función de las coordenadas x e y . La curvatura implica la segunda derivada. Como resultado, el cálculo de la forma de una superficie líquida implica la solución de una ecuación diferencial parcial de segundo orden.

En muchos casos se ocupan de estructuras simétricas rotacionales. Suponiendo que el eje de simetría está en el eje de las y de un sistema cartesiano de coordenadas ortogonales, entonces es conveniente poner un radio de curvatura en el plano de coordenadas x e y . Esta radio está dado por:

$$\frac{1}{R_1} = \left(\frac{y''}{\sqrt{(1 + y'^2)^3}} \right) \quad (1.6)$$

Donde y' y y'' son la primera y segunda derivada con respecto a x . El plano para R_2 es perpendicular al plano xy y es

$$\frac{1}{R_1} = \left(\frac{y'}{\sqrt{1 + y'^2}} \right) \quad (1.7)$$

▪ Derivación de la Ley de Young-Laplace

Para derivar la ecuación de Young-Laplace se considerará una pequeña parte de una superficie líquida. En primer lugar, se elige un punto X y se traza una línea alrededor de él, que se caracteriza por el hecho de que todos los puntos de esa línea están a la misma distancia d de X (Figura 1-5). Si la superficie del líquido es plana, esto sería un círculo plano. En esta línea se toma dos cortes que son perpendiculares entre sí (**AXB** y **CXD**). Considere en **B** un pequeño segmento en la línea de longitud dl . La tensión superficial tira con una fuerza $\gamma \cdot dl$. La fuerza vertical en ese segmento es $\gamma \cdot dl \cdot \text{sen} \alpha$. Para superficies pequeñas (pequeños α) se tiene que $\text{sen} \alpha \approx d/R_1$, donde R_1 es el radio de curvatura a lo largo de **AXB**.

$$\gamma \cdot dl \cdot \frac{d}{R_1} \quad (1.8)$$

El componente de fuerza vertical es la suma de los cuatro componentes verticales en los puntos A, B, C, y D es

$$\gamma \cdot dl \cdot \left(\frac{2d}{R_1} + \frac{2d}{R_2} \right) = \gamma \cdot dl \cdot 2d \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.9)$$

Esta expresión es independiente de la orientación absoluta de **AB** y **CD** la Integración por encima del límite (sólo 90° de rotación de los cuatro segmentos) da la fuerza vertical total, causada por la tensión superficial:

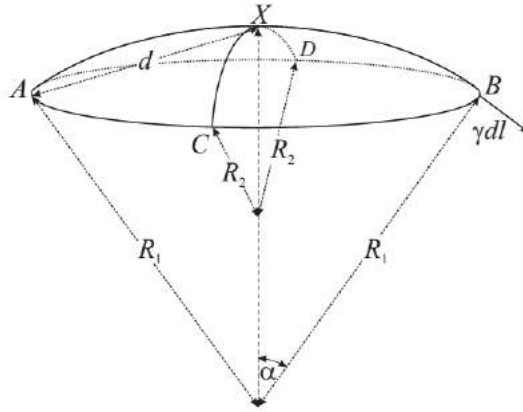
$$\pi \cdot d^2 \gamma \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.10)$$

En equilibrio, esta fuerza hacia abajo debe ser compensada por una fuerza igual en la dirección opuesta. Esta fuerza ascendente es causada por un aumento de presión ΔP en el lado cóncavo de $\pi \cdot d^2 \cdot \Delta P$. Igualando ambas fuerzas lleva a

$$\pi \cdot d^2 \cdot \Delta P = \pi \cdot d^2 \cdot \gamma \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \Rightarrow \Delta P = \gamma \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.11)$$

Estas consideraciones son válidas para cualquier parte de la superficie del líquido. Dado que la sección es arbitraria, la Ley de Laplace debe ser válida en todas las secciones.

Figura 1-5: Diagrama para derivar la ecuación de Young-Laplace



Usando la ecuación de Young-Laplace (Ecuación (1.5)), se observa que cuando el diámetro de la burbuja disminuye, la presión circundante aumenta debido a la tensión superficial.

$$\Delta P = 4 \cdot \gamma / d \quad (1.12)$$

1.3 Ecuación de Kelvin

Otra ecuación esencial de la ciencia de superficies es la ecuación de Kelvin. Al igual que la Ley de Young-Laplace se basa en principios termodinámicos y no se refiere a un material especial o condiciones especiales. El sujeto de la ecuación de Kelvin es la presión de vapor de un líquido. Existen Tablas de presiones de vapor de varios líquidos a diferentes temperaturas. Estas presiones de vapor son reportadas para los vapores que están en equilibrio termodinámico con líquidos que tienen superficies planas. Cuando la superficie del líquido es curva hay cambios en presión de vapor. La presión de vapor de una gota es mayor que el de una superficie lisa y plana. En una burbuja se reduce la presión de vapor.

La ecuación de Kelvin nos dice cómo la presión de vapor depende de la curvatura del líquido.

La causa de este cambio en la presión de vapor es la presión de Laplace. La presión de Laplace en una gota hace que las moléculas se evaporen más fácilmente. En el líquido que rodea una burbuja se reduce la presión con respecto a la parte interior de la burbuja. Esto hace que sea más difícil para las moléculas evaporarse. Cuantitativamente el cambio de presión de vapor para superficies de líquidos curvados se describe por la ecuación de Kelvin:

$$RT \cdot \ln \frac{P_o^K}{P_o} = \gamma \cdot V_m \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.13)$$

P_o^K es la presión de vapor en una superficie curvada y P_o en una superficie plana. El índice "0" indica que todo es válido sólo en equilibrio termodinámico. En equilibrio la curvatura de una superficie líquida es constante en todas partes. V_m el volumen molar del líquido. Para un volumen de esfera de radio r , la ecuación de Kelvin se puede simplificar de la siguiente forma:

$$R \cdot T \cdot \ln \frac{P_o^K}{P_o} = \frac{2 \cdot \gamma \cdot V_m}{r} \quad (1.14)$$

$$P_o^K = P_o \cdot e^{2 \cdot \gamma \cdot V_m / R \cdot T \cdot r} \quad (1.15)$$

La constante $2 \cdot \gamma \cdot V_m / R \cdot T$ es de 1,05 nm para el agua, a una temperatura de 25 °C

Para obtener la ecuación de Kelvin se considera la energía libre de Gibbs del líquido. La energía libre molar de Gibbs cambia cuando se curva la superficie, debido a los aumentos de presión causados por la presión de Laplace. En general, cualquier cambio en la energía libre de Gibbs está dado por la ecuación fundamental $dG = VdP - SdT$. El aumento de la energía libre de Gibbs por mol de líquido, sobre la curva, a temperatura constante es

$$\Delta G_m = \int_0^{\Delta P} V_m dP = \gamma \cdot V_m \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.16)$$

Se asume que el volumen molar V_m permanece constante, ya que la mayoría de líquidos son incompresibles para las presiones consideradas. Para una gota esférica rodeada de vapor, se escribe $\Delta G_m = 2\gamma V_m / r$. La energía libre molar de Gibbs del vapor depende de la presión de vapor P_o de acuerdo a

$$G_m = G_m^o + R \cdot T \cdot \ln P_o \quad (1.17)$$

Para un líquido con una superficie curva se tiene

$$G_m^k = G_m^o + R \cdot T \cdot \ln P_o^K \quad (1.18)$$

Por consiguiente, el cambio en la energía libre molar de Gibbs dentro del vapor debido a la curva de la interfaz es

$$\Delta G_m = G_m^K - G_m = R \cdot T \cdot \ln \frac{P_o^K}{P_o} \quad (1.19)$$

Puesto que el líquido y el vapor se supone que deben estar en equilibrio, las dos expresiones deben ser iguales. Esto conduce a la ecuación de Kelvin.

Aplicando la ecuación de Kelvin a una burbuja en un líquido, de la ecuación (1.16) se ve que un signo negativo tiene que ser utilizado para una burbuja debido a la curvatura negativa de la superficie del líquido. Como resultado obtenemos

$$R \cdot T \cdot \ln \frac{P_o^K}{P_o} = - \frac{2\gamma \cdot V_m}{r} \quad (1.20)$$

Aquí r es el radio de la burbuja. Por consiguiente, la presión de vapor dentro de una burbuja es reducida. Esto explica por qué es posible sobrecalentar líquidos: cuando la temperatura se incrementa por encima del punto de ebullición (a una presión externa dada) algunas veces, se forman pequeñas burbujas. Dentro de la burbuja la presión de vapor se reduce, el vapor se condensa y la burbuja se colapsa. Sólo si se forma una burbuja más grande que un cierto tamaño crítico, es más probable que aumenta de tamaño en lugar de colapsar o convertirse en nanoburbujas [11].

1.4 Teoría de Nucleación

El cambio de presión de vapor con la curvatura de una superficie líquida tiene consecuencias importantes para la condensación y la formación de burbujas durante la ebullición [12]. La formación de una nueva fase en la ausencia de una superficie externa se llama nucleación homogénea. En la nucleación homogénea primero se forman pequeños grupos de moléculas. Estas agrupaciones crecen debido a la condensación de otras moléculas. Además, se agregan para formar racimos más grandes. Finalmente se forman gotas macroscópicas. Por lo general, esto ocurre sólo si la presión de vapor es significativamente superior a la presión de vapor de saturación. En situaciones más prácticas lo que encontramos es una nucleación heterogénea, donde el vapor se condensa sobre una superficie tal como una partícula de polvo. Un ejemplo bien conocido de la nucleación heterogénea es la formación de burbujas cuando se vierte agua con gas en un vaso. Burbujas se forman en la superficie del vidrio, crecen en tamaño y finalmente suben.

En este trabajo se discute nucleación homogénea. Aunque es menos común, el tratamiento matemático y los conceptos desarrollados son importantes. Con el fin de describir la nucleación, se calcula el cambio en la energía libre de Gibbs para la condensación de n moles de vapor a una presión de vapor P en una gota. Téngase en cuenta que n es mucho menor que uno. Téngase también en cuenta que P no es la presión total. La presión total puede ser mayor que la presión de vapor debido a la presencia de otros gases. Para calcular el cambio en la energía libre de Gibbs consideramos primero $G_L - G_V$. Aquí G_L es la energía libre de Gibbs de la gota líquida y G_V es la energía libre de Gibbs del número de moléculas que están en fase gaseosa. G_V está dada por

$$G_V = nG^\circ + n \cdot R \cdot T \cdot \ln P \quad (1.21)$$

Se supone que el vapor se comporta como un gas ideal. Es más difícil obtener una expresión para G_L . Para calcular G_L se usa el hecho de que es igual a la energía libre de

Gibbs de un vapor (hipotético), que está en equilibrio con la gota de líquido. Este vapor hipotético tiene una presión P_o^K y su energía libre de Gibbs es

$$G_L = G_V^{hipotético} = nG^o + n \cdot R \cdot T \cdot \ln P_o^K \quad (1.22)$$

Cuando las gotas tienen una superficie curva de radio r , la presión de vapor P_o^K es mayor que la de la superficie del líquido plano. Por lo tanto, la diferencia en las energías de Gibbs es

$$G_L - G_V = n \cdot R \cdot T \cdot \ln P_o^K - n \cdot R \cdot T \cdot \ln P = -n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{P}{P_o^K} \quad (1.23)$$

Esto, sin embargo, no es toda la diferencia de energía total. Además, la gota tiene una tensión superficial que tiene que ser considerada. El cambio total en la energía libre de Gibbs es

$$\Delta G = -n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{P}{P_o^K} + 4\pi \cdot \gamma \cdot r^2 \quad (1.24)$$

En una gota de radio r hay $n = \frac{4\pi r^3}{3V_m}$ moles de moléculas, donde V_m es el volumen molar de la fase líquida. Conduce a

$$\Delta G = -\frac{4\pi R T r^3}{3V_m} \cdot \ln \frac{P}{P_o^K} + 4\pi \cdot \gamma \cdot r^2 \quad (1.25)$$

Este es el cambio en la energía libre de Gibbs en la condensación de una gota a partir de una fase de vapor con presión parcial P .

Se analiza la ecuación (1.25) con mayor detalle, para $P < P_o^K$, el primer término es positivo y por lo tanto ΔG es positivo. Cualquier gota que esté formada por moléculas de agrupamiento al azar se evaporará. Este proceso puede ocurrir aún sin condensación.

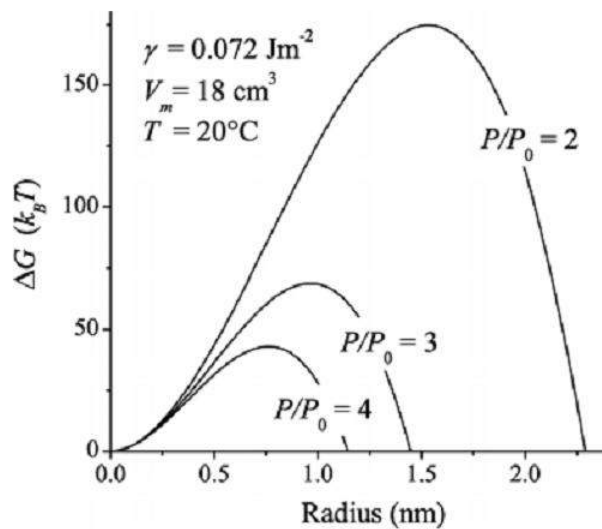
Para $P > P_o^K$, ΔG aumenta al aumentar el radio y tiene un máximo en el radio r^* crítico. En el máximo se tiene que $d\Delta G/dr = 0$, lo que conduce a un radio crítico de

$$r^* = \frac{2V_m \cdot \gamma}{R \cdot T \cdot \ln(P/P_o^K)} \quad (1.26)$$

Un hecho, es que la ecuación (1.25) en equilibrio es igual a la ecuación de Kelvin (1.15). La ecuación de Kelvin aplica a los sistemas en equilibrio termodinámico, cuando $d\Delta G/dr = 0$, el sistema está formalmente en equilibrio. [11]

Como ejemplo, la Figura 1-6 muestra un gráfico de ΔG frente al radio de la gota de agua a diferentes sobresaturaciones. La sobresaturación es la presión de vapor P real dividida por el P_o , presión de vapor que está en equilibrio con un líquido que tiene una superficie plana.

Figura 1-6: Cambio en la energía libre de Gibbs debido a la condensación del vapor a una gota de cierto radio [11].



1.5 Zona Interfacial

La relación entre el área interfacial de las burbujas dividida por el volumen, A/V , de acuerdo a la ecuación (1.27), al disminuir el diámetro d de la burbuja, aumenta y esto contribuye a la disolución de gas [13].

$$\frac{A}{V} = \frac{6}{d} \quad (1.27)$$

1.6 Disolución de Gas

La velocidad de transferencia de masa de gas a líquido o la tasa de disolución N (mol / s), está dada por la ecuación (1.28) cuando se desprecia la resistencia de transferencia de masa en fase gaseosa.

$$N = \frac{k_l \cdot A \cdot (P - P^*)}{H} \quad (1.28)$$

donde k_l es el coeficiente de transferencia de masa en fase líquida, A es el área de superficie de la burbuja, P es la presión parcial del componente disuelto en burbuja, P^* es la presión parcial en equilibrio entre fase gaseosa disuelta en el líquido y H es la constante de Henry ($P = HC$).

El coeficiente de transferencia de masa fase líquida k_l está dada por la ecuación (1.29), cuando $R_e < 1$, y la velocidad de ascenso de la burbuja sigue la ley de Stokes, D_l es el coeficiente de difusión de gas en fase líquida, d es el diámetro de la burbuja y v es la velocidad de ascenso de la burbuja [13].

$$k_l = \frac{D_l}{d} \left[1 + \left(1 + \frac{d \cdot v}{D_l} \right)^{1/3} \right] \quad (1.29)$$

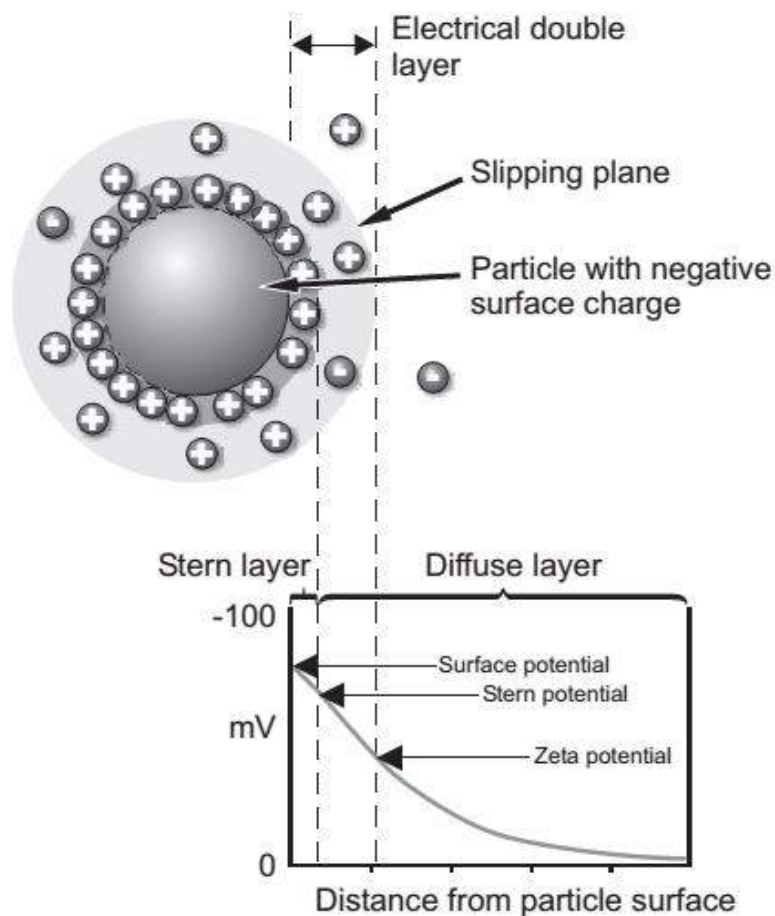
Cuando los cambios de diámetro de la burbuja de $1 \mu m$ a $1 mm$ para un sistema de agua-oxígeno (coeficiente de difusión de oxígeno $D_l = 2.60 \times 10^{-3} m^2/s$ en agua), el coeficiente

de transferencia de masa de fase líquida k_l está en el rango $10^{-4} - 10^{-3} \text{ m/s}$, pudiéndose aplicar la ecuación (1.29). La velocidad de transferencia de masa N se obtiene por la ecuación (1.28) utilizando los datos de k_l y la presión interna de la burbuja. Cuando una burbuja de 1 mm se rompe en burbujas de diámetros del orden de 10 micras y 100 nm, el número de burbujas aumenta en 10^6 y 10^{12} veces, respectivamente. Cuando el área superficial de la burbuja de 1 mm se define como 1, las áreas superficiales de las burbujas de 10 micras y 100 nm aumentan en 6×10^4 y 6×10^{10} , respectivamente. Cuando la tasa de transferencia de masa de 1 mm de diámetro de la burbuja durante 1 mm de ascenso se considera como 1, las tasas de transferencia de masa de burbujas de 10 micras y 100 nm se convierten en 10^8 y 10^{18} , respectivamente, debido a la disminución en la velocidad de ascenso. Mediante el uso de nanoburbujas, la velocidad de disolución aumenta rápidamente

1.7 Fenómenos electro cinético: el potencial ζ Superficie cargada negativamente en las nanoburbujas

Esta sección se ocupa del estudio de los líquidos que fluyen a lo largo de las superficies sólidas cargadas. En muchos casos, la superficie se une a una, dos, o varias capas de moléculas de líquido y posiblemente a iones. Como resultado, el plano de corte a menudo no se encuentra directamente en la interface. Sólo a una distancia δ de la superficie las moléculas comienzan a moverse. El potencial en esta distancia se denomina potencial ζ véase la Figura 1-7.

La determinación de concentración del potencial de iones a la que el potencial ζ es cero, se denomina el punto isoeléctrico (iep). El punto isoeléctrico se determina por mediciones electrocinéticas. Hay que distinguirlo del punto de carga cero (pcc). En el punto de carga cero la carga superficial es cero. El potencial ζ se refiere a la interfaz hidrodinámica, mientras que la carga superficial se define para la interfaz sólido-líquido.

Figura 1-7: Esquema del potencial ζ [14]

Cuando un líquido se desplaza tangencialmente a una superficie cargada, surgen los llamados fenómenos electrocinéticos [15]. Los Fenómenos electrocinéticos se pueden dividir en cuatro categorías: Electroforesis, electro-ósmosis, potencial de flujo y potencial de sedimentación. En todos estos fenómenos el potencial ζ juega un papel crucial. La teoría clásica de efectos electrocinéticos fue propuesta por Smoluchowski.

1.7.1 Ecuación de Navier-Stokes

Los fenómenos electrocinéticos pueden comprenderse con la ayuda de dos ecuaciones: la ecuación de Poisson y la ecuación de Navier-Stokes. La ecuación de Navier-Stokes describe el movimiento de un líquido newtoniano, es decir, un líquido cuya viscosidad no cambia cuando fluye y cuando se cizalla. Consideramos una cantidad infinitesimal del líquido que tiene un volumen $dV = dx \, dy \, dz$ y una masa dm . Se quiere escribir

la ecuación de Newton de movimiento para este elemento de volumen se tienen que considerar tres fuerzas:

- Una fuerza viscosa, causada por gradientes en los esfuerzos cortantes del fluido
 $\eta \cdot \text{grad}(\text{div } \vec{v}) \cdot dV = \eta \nabla^2 \vec{v} \cdot dV$
- Un posible gradiente de presión el cual causa la fuerza $-(\nabla P) dV$
- Una fuerza electrostática, en la solución causada por la acción de un campo eléctrico en los iones, $\rho_e \vec{E} dV$

P es la presión, η es la viscosidad, v es la velocidad local del fluido, E es la intensidad de campo eléctrico y ρ_e es la densidad de carga causada por iones disueltos. De acuerdo con la ley de Newton, la suma de estas fuerzas es igual a la masa dm veces su aceleración:

$$\left(\eta \nabla^2 \vec{v} - \nabla P + \rho_e \vec{E} \right) dV = dm \cdot \frac{d\vec{v}}{dt} \quad (1.30)$$

En muchos casos se considera un flujo en estado estacionario $\left(\frac{d\vec{v}}{dt} = 0 \right)$. La velocidad del fluido es constante y obtenemos la denominada ecuación de Navier-Stokes:

$$\eta \nabla^2 \vec{v} - \nabla P + \rho_e \vec{E} = 0 \quad (1.31)$$

La anterior ecuación vectorial se puede escribir en coordenadas cartesianas de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \eta \cdot \left(\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} \right) - \frac{\partial P}{\partial x} + \rho_e E_x &= 0 \\ \eta \cdot \left(\frac{\partial^2 v_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial z^2} \right) - \frac{\partial P}{\partial y} + \rho_e E_y &= 0 \\ \eta \cdot \left(\frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right) - \frac{\partial P}{\partial z} + \rho_e E_z &= 0 \end{aligned} \quad (1.32)$$

Adicionalmente, la ecuación de continuidad para líquidos incompresibles:

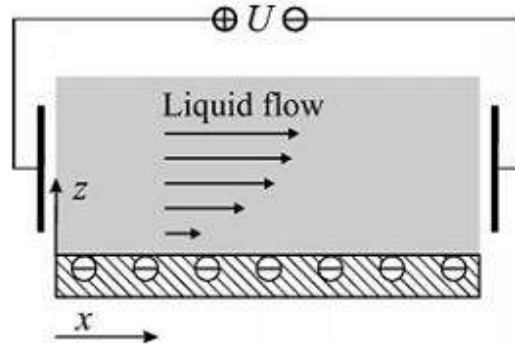
$$\nabla \vec{v} = \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \quad (1.33)$$

Estas son las ecuaciones básicas que describen el flujo de un líquido teniendo en cuenta iones disueltos y campos eléctricos.

1.7.2 Electro-ósmosis

Se empieza considerando un líquido en un plano con una superficie cargada. Si se aplica un campo eléctrico paralelo a la superficie, el líquido comienza a moverse (Figura 1-8). Este fenómeno se denomina electro-ósmosis. La superficie cargada causa un aumento en la concentración de contraiones en el líquido cerca a la superficie. Este excedente de contraiones se mueve por el campo eléctrico hacia el electrodo correspondiente. Los contraiones arrastran el líquido circundante con ellos y el líquido comienza a fluir.

Figura 1-8: Electro-Ósmosis



En este caso simple de electro-ósmosis inmediatamente se nota que la componente y y sus derivadas de la ecuación de Navier-Stokes desaparecen. Se asume además que el flujo es paralelo a la coordenada x y al campo aplicado. Por lo tanto, $v_z = v_y = 0$. Como consecuencia de ello todos los derivadas de v_y y v_z son cero. Desde la ecuación de continuidad se puede concluir directamente que $\frac{\partial v_x}{\partial x} = 0$. La velocidad de flujo no cambia con la posición a lo largo de la dirección x . Puesto que esto es válido en todas las

x , se deduce que $\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} = 0$. A partir de la ecuación de Navier-Stokes de tres componentes las únicas dos ecuaciones restantes son:

$$\eta \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} - \frac{\partial P}{\partial x} + \rho_e E_x = 0 \quad \text{y} \quad -\frac{\partial P}{\partial z} + \rho_e E_z = 0 \quad (1.34)$$

El campo eléctrico en la dirección x se aplica externamente. En dirección z el campo es el resultado de las cargas superficiales. También se supone que no se aplica presión en la dirección x . Entonces $\frac{\partial P}{\partial x}$ desaparece y después de reorganizar la primera ecuación se llega a

$$\rho_e E_x = -\frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} \quad (1.35)$$

Esta ecuación se puede integrar dos veces en z . La integración comienza en un punto lejos de la superficie, donde $\psi = 0$ y tiene una $v_x = v_o$ que es un valor estacionario, hasta el plano de cizallamiento a una δ distancia desde la superficie donde $v_x = 0$ y $\psi = \zeta$. También hay que tener en cuenta que lejos del plano, $\frac{d\psi}{dz} = \frac{dv_x}{dz} = 0$.

$$E_x \varepsilon \cdot \int_{\infty}^z \frac{d^2 \psi}{dz'^2} dz' = E_x \varepsilon \frac{d\psi}{dz} = \eta \int_{\infty}^z \frac{d^2 v_x}{dz'^2} dz' = \eta \frac{dv_x}{dz} \quad (1.36)$$

$$E_x \varepsilon \cdot \int_{\infty}^{\delta} \frac{d\psi}{dz'} dz' = E_x \varepsilon \zeta = \eta \int_{\infty}^{\delta} \frac{dv_x}{dz'} dz' = -\eta v_o \quad (1.37)$$

De lo cual se sigue que

$$v_o = -\frac{\varepsilon \zeta E_x}{\eta} \quad (1.38)$$

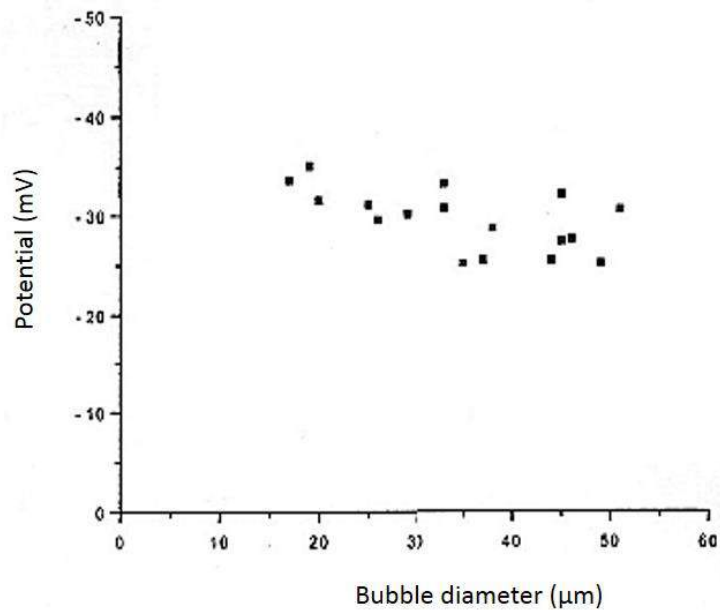
La velocidad del flujo es proporcional al potencial ζ y al campo aplicado [16].

A partir de los razonamientos anteriores se obtiene el potencial ζ de microburbujas utilizando la ecuación de Smoluchowski (ecuación(1.38)).

La Figura 1-9 muestra el efecto del tamaño de la burbuja en el potencial ζ de microburbujas en agua destilada. Las micro y nanoburbujas tienen carga negativa con un potencial promedio ζ entre -30 y -40 mV, independiente del diámetro de la burbuja.

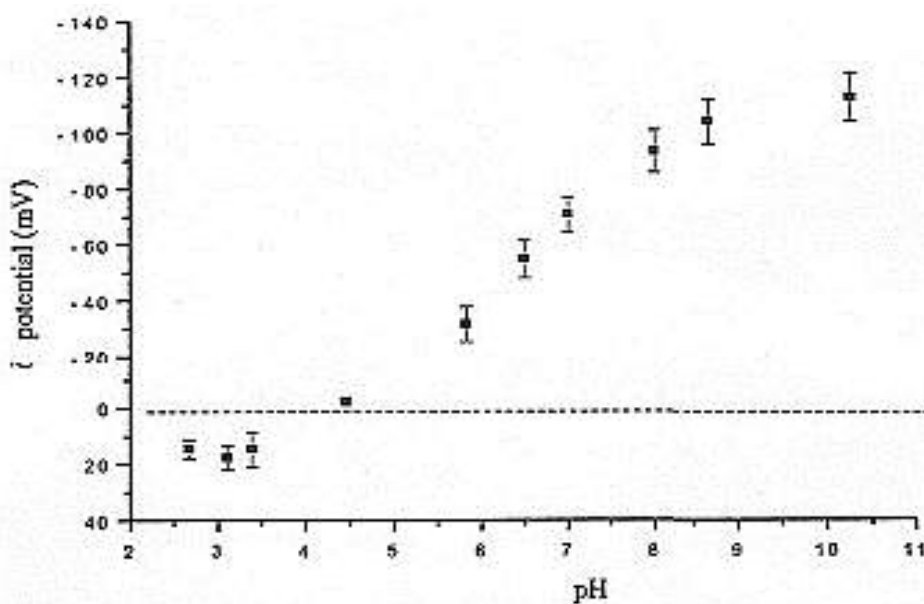
La interfaz de gas-agua está cargada negativamente. Así, los OH^- deben desempeñar un papel importante en la carga eléctrica. Takahashi [10] ha explicado el mecanismo de carga utilizando más OH^- en comparación con iones H^+ en la interface gas-agua [10]. La mayoría de los investigadores han explicado la adsorción de OH^- en la interfaz por la diferencia en la energía de hidrógeno entre H^+ y OH^- o por la orientación de los dipolos de agua en la interfase. Los átomos de hidrógeno que apuntan hacia la fase acuosa y átomos de oxígeno hacia la fase gaseosa causan atracción de aniones a la interfaz.

Figura 1-9: Efecto del diámetro de la burbuja en el potencial ζ de acuerdo al trabajo de Takahashi [10]



Como se muestra en la Figura 1-10, el potencial ζ de microburbujas depende del pH del agua ajustado por HCl y NaOH. La carga superficial de la interfaz de gas-agua fue fuertemente afectada por el pH del agua. Según Takahashi, a pH ácido, el potencial ζ es 0 mV, mientras que a pH básico, es hasta -100 mV [10].

Figura 1-10: Efectos del pH sobre el potencial ζ [10].



Como la superficie de la nanoburbuja está cargada negativamente, muestra que no existe la posibilidad de coalescencia de nanoburbujas en el caso de gran densidad de ellas.

1.8 La cavitación

La cavitación se define como el proceso de formación de la fase de vapor de un líquido cuando se somete a presiones reducidas a temperatura ambiente constante. Por lo tanto, es el proceso de ebullición en un líquido como resultado de la reducción de la presión en lugar de adición de calor. Sin embargo, los procesos físicos y termodinámicos básicos son los mismos en ambos casos [17].

Un líquido se dice que se encuentra en cavitación cuando el vapor forma burbujas y crece como consecuencia de la reducción de presión. La fase de transición resulta de los cambios de presión hidrodinámicos. Un flujo de dos fases compuestos de un líquido y su vapor se llama un flujo de cavitación. El flujo de cavitación puede ser visto (y oído) cuando el agua fluye a través de un tubo Venturi. Este experimento fue exhibido por primera vez por Osborne Reynolds en 1894. Según la ecuación de Bernoulli, cuando se incrementa la velocidad, la presión decrece, y con suficientemente tasas de flujo, el líquido en la garganta comienza a hervir. Las pequeñas burbujas formadas en ese lugar están llenas de vapor frío y otros gases difundidos en el líquido. Otro ejemplo de cavitación se produce en las regiones de baja presión en las hélices marinas a altas velocidades de rotación.

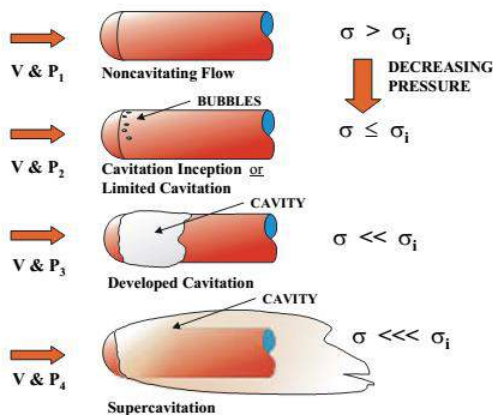
1.8.1 Regímenes de flujo y definiciones básicas

La cavitación se describe comúnmente por el número de cavitación σ , expresado como

$$\sigma \equiv \frac{P - P_v}{\frac{1}{2} \rho v^2} \quad (1.39)$$

donde P y v son la presión de referencia y la velocidad, respectivamente P_v es la presión de vapor a la temperatura de la masa del líquido y ρ es la densidad de masa del líquido. Si un experimento de cavitación se lleva a cabo manteniendo constante la velocidad y variando la presión de referencia, diversas cantidades de cavitación se pueden observar como se muestra en la Figura 1-11. Flujos no cavitativos ocurren a suficientemente altas

Figura 1-11: Esquema de diferentes rangos de cavitación



presiones donde no hay evidencia de burbujas. La supercavitación se produce a presiones muy bajas en las que existe una cavidad de vapor muy larga y en muchos casos aparece una pared vítrea y estable excepto cerca del extremo. Entre estos regímenes de flujo está cavitación limitada.

La cavitación limitada se produce a un valor intermedio del número de cavitación, donde se minimiza la cantidad de un tipo dado de cavitación. La cavitación limitada puede estar en forma de vapor o gas. El primer tipo de cavitación es causada por el crecimiento explosivo de las burbujas debido a la rápida conversión de líquido a vapor en la pared de la burbuja mientras que el segundo se debe a un modo más lento de crecimiento de la burbuja causada por el transporte de gas no condensable en la burbuja. La condición en la que aparece inicialmente cavitación se llama inicio de la cavitación. De particular importancia en el estudio de la cavitación es el coeficiente de presión mínima, $C_{p_{\min}}$, donde P_{\min} es la mínima presión en el líquido.

$$C_{p_{\min}} = \frac{P_{\min} - P}{\frac{1}{2} \rho v^2} \quad (1.40)$$

Los efectos de escala son muy importantes para determinar la cavitación limitada al comparar los resultados experimentales. En general, estos estudios sobre los efectos de escala se pueden dividir en dos tipos generales como sigue [1] [18]:

- Efectos viscosos: efectos de escala que actúan sobre el flujo fuera de la burbuja de cavitación que influyen en la presión local en el flujo de líquido.
 1. Los cambios del campo de flujo debido a las variaciones en el número de Reynolds, número de Froude, y el número de Mach incluyendo fluctuaciones de presión constante y turbulentos.
 2. Divergencias en la geometría exacta como las debidas a la rugosidad y la fabricación.
- Burbuja efectos dinámicos: los efectos de escala que actúan sobre el proceso de crecimiento de burbujas que causan la presión del líquido en las burbujas debidas a la cavitación puede apartarse de la presión de vapor de equilibrio correspondiente a la temperatura del “*bulk*” del líquido.
 1. Los efectos de tiempo.
 2. Los efectos de transferencia de calor.

3. Los efectos de tensión superficial
4. Transporte de gas no condensable
5. Tensión líquida, es decir, las microburbujas y nanoburbujas.

Los diversos factores que causan los efectos de escala y la influencia del número de cavitación se pueden determinar mediante el empleo de la ecuación de Rayleigh-Plesset para describir el crecimiento de una burbuja típica de cavitación. Esta ecuación puede escribirse como

$$\rho \left(R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 \right) = P_G(t) - \frac{2\gamma}{R} - \frac{4\eta\dot{R}}{R} - [C_p(t) + \sigma + C_T(t)] \frac{1}{2}\rho v^2 \quad (1.41)$$

donde,

$$C_p(t) = \frac{P(t) - P}{\frac{1}{2}\rho v^2} \quad (1.42)$$

y

$$C_T(t) = \frac{P_v(T) - P_v(T_r(t))}{\frac{1}{2}\rho v^2} \quad (1.43)$$

donde $C_p(t)$ es el coeficiente de variación de la presión en función del tiempo que describe la variación de la presión del líquido fuera de la burbuja. El coeficiente termodinámico C_T describe el efecto de transferencia de calor en la presión de vapor en la burbuja, \dot{R} y \ddot{R} representan la velocidad y aceleración de la pared de la burbuja, respectivamente. El término \bar{P}_G es la presión parcial del gas dentro de la burbuja y el término $\frac{2\bar{\gamma}}{R}$ es la tensión de la burbuja. Multiplicando la ecuación (1.41) por un intervalo de tiempo dt , integrando sobre un intervalo de tiempo t_c , que es típico de un proceso de cavitación, y resolviendo para σ

$$\sigma = -\bar{C}_p + \frac{\bar{P}_G}{\frac{1}{2}\rho v_\infty^2} - \frac{\frac{2\bar{\gamma}}{R}}{\frac{1}{2}\rho v_\infty^2} - \phi - \bar{C}_T \quad (1.44)$$

donde ϕ es un parámetro dinámico de la burbuja. Las barras indican un promedio en el intervalo t_c . En ausencia de efectos dinámicos importantes, la ecuación (1.44) se reduce a una ecuación de equilibrio

$$\sigma = -\bar{C}_p + \frac{\bar{P}_G - \frac{2\bar{\gamma}}{R}}{\frac{1}{2}\rho v^2} - \bar{C}_T \quad (1.45)$$

Haciendo referencia a la ecuación (1.45), se observa que los términos P_G , $\frac{2\gamma}{R}$ y C_T causan efectos de burbujas dinámicos. En la entrada del sistema el número de cavitación se reduce por los efectos de la tensión del líquido y el coeficiente termodinámico. Por otro lado, en la entrada, el número de cavitación aumenta debido la presión del gas en la burbuja. Los efectos viscosos se encuentran dentro de la media del coeficiente de presión C_p . Esto se puede escribir como

$$-C_p = -\bar{C}_{p_s} + \frac{\overline{\Delta P_T}}{\frac{1}{2}\rho v_\infty^2} + \frac{\overline{\Delta P_R}}{\frac{1}{2}\rho v_\infty^2} + \frac{\overline{\Delta P_U}}{\frac{1}{2}\rho v_\infty^2} \quad (1.46)$$

donde \bar{C}_{p_R} es la presión local promedio en ausencia de rugosidad en la superficie ($\overline{\Delta P_R}$), turbulencia ($\overline{\Delta P_T}$), la inestabilidad del flujo ($\overline{\Delta P_U}$). Los efectos de escala son muy importantes en la comprensión de la física de la cavitación.

1.8.2 Cavitación por ultrasonido

La ecuación de Rayleigh-Plesset se puede escribir de otra forma, sin utilizar los términos C_p , ϕ , σ . Despreciando los efectos de la temperatura, es decir haciendo $C_T = 0$, e introduciendo coeficiente politrópico κ se tiene que la ecuación (1.47)

$$\rho \left(R\ddot{R} + \frac{3}{2} \dot{R}^2 \right) = -\frac{2\gamma}{R} - \frac{4\eta\dot{R}}{R} + \left(P_o(t) + \frac{2\gamma}{R_o} \right) \left(\frac{R_o}{R} \right)^{3\kappa} \left(1 - \frac{3\kappa\dot{R}}{c} \right) - P_o(t) - P(t) \quad (1.47)$$

Donde c es la velocidad del sonido en el medio, P_o es la presión en el ambiente, $P(t)$ es la presión acústica aplicada, R_o es el radio inicial y R es el radio dependiente del tiempo. Se asume que la burbuja se mantiene esférica durante las oscilaciones y que el radio de la burbuja es pequeño comparado con la longitud de onda acústica, que se mantiene el gas constante dentro de la burbuja y por último, que la densidad del líquido es mucho más grande que la del gas [17].

Normalmente cuando la presión motora es pequeña se pueden linealizar las ecuaciones que describen la dinámica de la burbujas y para pequeñas oscilaciones el comportamiento de las burbujas se puede aproximar a un movimiento armónico. El radio R se puede escribir de la forma $R = R_o (1 + x(t))$ y de la linealización de la ecuación de Rayleigh-Plesset alrededor del radio inicial R_o se obtiene que:

$$\ddot{x} + \omega_o \delta \dot{x} + \omega_o^2 x = F(t) \quad (1.48)$$

Siendo x el cambio relativo radial, $\omega_o = 2\pi f_o$ donde f_o es la frecuencia propia del sistema y δ el coeficiente de amortiguamiento. $F(t) = F_o \sin(\omega t)$ la fuerza acústica forzada. La frecuencia propia del sistema está dada por

$$f_o = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{\rho R_o^2} \left(3\kappa P_o + (3\kappa - 1) \frac{2\gamma}{R_o} \right)} \quad (1.49)$$

donde el coeficiente de amortiguamiento δ está dado por la suma de los amortiguamientos individuales que son el del sonido δ_s

$$\delta_s = \frac{\frac{3\kappa}{\rho c R_o} \left(p_o + \frac{2\gamma}{R_o} \right)}{\omega_o} \approx \frac{\omega_o R_o}{c} \quad (1.50)$$

y el de la viscosidad δ_{vis} es

$$\delta_{vis} = \frac{4\nu}{\omega_o R_o^2} \quad (1.51)$$

donde la frecuencia de resonancia del sistema está dada por

$$f_{res} = f_o \sqrt{1 - \frac{\delta^2}{2}} \quad (1.52)$$

La amplitud de oscilación del sistema está dado por:

$$|x_o| = \frac{F_o}{\sqrt{(\omega_o^2 - \omega^2)^2 + (\delta \omega \omega_o)^2}} \quad (1.53)$$

2.Desarrollo experimental

En este capítulo se abordan las diferentes técnicas y procesos experimentales utilizados para la elaboración y caracterización de las nanoburbujas.

Estos procedimientos suponen un reto importante, puesto que los equipos usualmente utilizados en técnicas de caracterización presentan dificultades al realizar mediciones en las nanoburbujas como tal. Por ejemplo, el microscopio óptico no llega al rango de longitud en el que se encuentran las nanoburbujas. No se puede hacer uso del SEM (Microscopio de barrido en sus siglas en inglés) porque usa alto vacío y no es apropiado para soluciones. También se descarta el TEM (Microscopio electrónico de transmisión en sus siglas en inglés) porque para lograr mediciones de ese rango de longitud se necesitarían métodos criogénicos no disponibles en la Universidad para ese equipo [19].

Para lograr el objetivo de la caracterización fue necesario recurrir a la técnica de dispersión de luz dinámica. Esta técnica, de uso común en análisis de fármacos pero no en experimentación en física, es de rápido manejo y resultados confiables debido a que es altamente conocida y está en una etapa madura.

A continuación se explica en gran detalle la técnica de dispersión de luz dinámica, base del estudio para la determinación del tamaño de las burbujas.

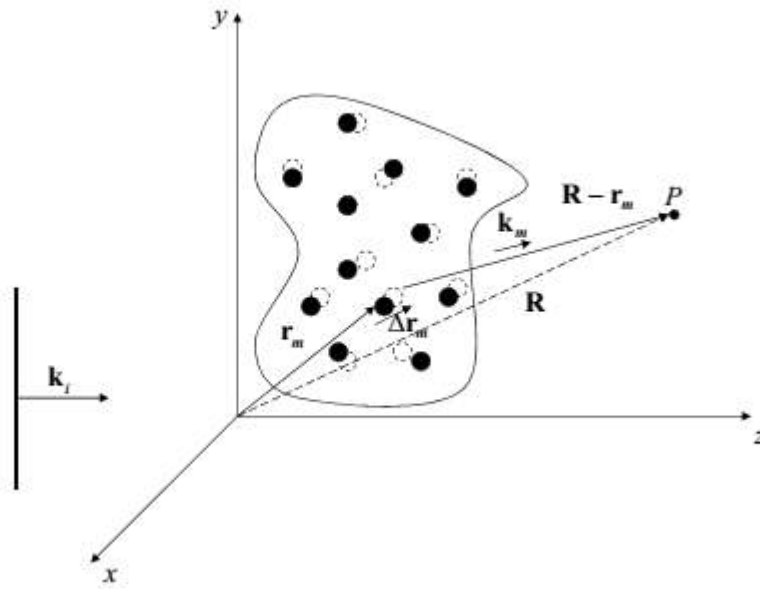
2.1 Dispersión de luz dinámica

También se conoce como Espectroscopía de correlación de fotones. Esta técnica es uno de los métodos más populares utilizados para determinar el tamaño de partículas. Un haz de luz monocromática, tal como un láser, sobre una disolución con partículas esféricas en el movimiento browniano provoca un desplazamiento Doppler cuando la luz llega a la partícula en movimiento, cambiando la longitud de onda de la luz entrante. Este cambio está relacionado con el tamaño de la partícula. Es posible calcular la distribución del tamaño de esfera y dar una descripción del movimiento de la partícula en el medio, midiendo el coeficiente de difusión de la partícula y el uso de la función de autocorrelación [20].

2.2 Función temporal de autocorrelación de primer orden.

La dispersión de luz dinámica (DLS siglas en inglés) estudia las propiedades de los medios dinámicos y no homogéneos. Una situación genérica se ilustra en la Figura 2-1, cuando una onda plana se dispersa en un sistema de partículas que se mueven al azar.

Figura 2-1: Dispersión de luz en un sistema de partículas en movimiento



\vec{R} es el vector posición del punto P de observación, con la posición fluctuante de dispersión $\vec{r}_m(t)$, a lo largo de la dirección $\vec{R} - \vec{r}_m(t)$.

Para los medios de dispersión débil, el problema puede ser descrito por la aproximación de Born. Cuando tenemos en cuenta que el medio de dispersión sea discreto y la posiciones de partículas fluctúan en el tiempo. Definimos un potencial de dispersión dinámica como una colección de dispersores de puntos [20].

$$F(\vec{r}, t) = F_o(\vec{r}) \cdot \sum_j \delta[\vec{r} - \vec{r}_j] \quad (2.1)$$

F_o es el potencial de dispersión de una sola partícula y la suma se extiende a todas las partículas. La variable t es debida a las fluctuaciones de las partículas en las posiciones y no se debe confundir con la variable recíproca de frecuencia en óptica ω .

El potencial de dispersión se encuentra en el dominio de la frecuencia, $F(\vec{r}, \omega)$; se ignora el argumento ω explícito, por simplicidad. La amplitud de dispersión dinámica está dada por la transformada de Fourier de la ecuación (2.1),

$$f(\vec{q}, t) = f_o(\vec{q}) \cdot \sum_j e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j(t)} \quad (2.2)$$

$$\vec{q} = \vec{k}_s - \vec{k}_j$$

La señal dinámica se origina en la superposición de los campos dispersos con fases fluctuantes. Para caracterizar estas fluctuaciones, se calcula la autocorrelación temporal del campo disperso a lo largos \vec{k}_s , como

$$\Gamma(\vec{q}, \tau) = \langle f(\vec{q}, t) \cdot f^*(\vec{q}, t + \tau) \rangle$$

$$\Gamma(\vec{q}, \tau) = |f_o(\vec{q})|^2 \left\langle \sum_m \sum_n e^{i\vec{q} \cdot [\vec{r}_m(t+\tau) - \vec{r}_n(t)]} \right\rangle \quad (2.3)$$

Γ es la función de correlación de primer orden, debe distinguirse de la correlación intensidad. En la ecuación (2.3), los $\langle \rangle$ denotan promedio temporal,

$$\langle f(t) \rangle = \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} f(t) dt .$$

Se asume que las partículas se mueven independientemente una de la otra. Esto siempre es cierto para una distribución dispersa de partículas. Bajo estas circunstancias las correlaciones entre los desplazamientos de diferentes partículas se desvanecen, por lo tanto

$$\left\langle e^{i\vec{q}[\vec{r}_m(t+\tau)-\vec{r}_n(t)]} \right\rangle = 0, \text{ para } m \neq n \quad (2.4)$$

Combinando la ecuación (2.3) y (2.4), se obtiene

$$\begin{aligned} \Gamma(\vec{q}, \tau) &= \sigma_d(\vec{q}) \left\langle \sum_m e^{i\vec{q}[\vec{r}_m(t+\tau)-\vec{r}_m(t)]} \right\rangle, \\ \Gamma(\vec{q}, \tau) &= N\sigma_d(\vec{q}) \left\langle e^{i\vec{q}[\vec{r}(t+\tau)-\vec{r}(t)]} \right\rangle, \end{aligned} \quad (2.5)$$

$\sigma_d(q) = |f_o(q)|^2$ es la sección transversal diferencial asociada con una sola partícula y N es el número total de partículas en el volumen de dispersión [20].

Se asume que todos los términos de la suma son iguales, es decir, todas las partículas se rigen por las mismas estadísticas. La autocorrelación temporal Γ se normaliza para dar

$$\begin{aligned} g_1(\vec{q}, \tau) &= \frac{\Gamma(\vec{q}, \tau)}{N\sigma_d(q)} \\ g_1(\vec{q}, \tau) &= \left\langle e^{i\vec{q}[\vec{r}_m(t+\tau)-\vec{r}_m(t)]} \right\rangle \end{aligned} \quad (2.6)$$

El subíndice 1 indica que g_1 es la función de correlación de primer orden.

2.3 Función de correlación de segundo orden. Relación de Siegert.

En la práctica, sólo se tiene acceso a la intensidad dispersa a lo largo de la dirección \vec{k}_s . La función de intensidad de autocorrelación es la cantidad medible y se define como

$$g_2(\tau) = \frac{\langle I(t) \cdot I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t)^2 \rangle} \quad (2.7)$$

donde

$$I(t) = \sum_m \sum_n U_m(t) \cdot U_n^*(t) \quad (2.8)$$

Los $\langle \rangle$ denotan promedio temporal y la doble suma se aplica para el ensamble sobre el conjunto de los campos dispersos. Combinando las ecuaciones (2.7) y (2.8), se obtiene

$$g_2(\tau) = \frac{1}{\langle I(t)^2 \rangle} \cdot \left\langle \sum_m \sum_n U_m(t) \cdot U_n^*(t) \cdot \sum_k \sum_l U_k(t+\tau) U_l^*(t+\tau) \right\rangle \quad (2.9)$$

En la ecuación (2.9) hay dos contribuciones diferentes:

Para $m = n = k = l$, la suma resulta $\langle I(t)^2 \rangle$

Para $m = l$ y $n = k$, $m \neq n$, se obtienen términos de la forma $\left\langle \sum_m I_m g_1(\tau) \cdot \sum_n I_n g_1^*(\tau) \right\rangle$.

Debido a que las partículas se dispersan de forma independiente la una del otra, todos los otros términos se desvanecen.

Por lo tanto, la ecuación (2.9) se convierte en

$$g_2(\tau) = \frac{1}{\langle I(t)^2 \rangle} \cdot \left[\langle I(t)^2 \rangle + \langle I(t)^2 \rangle \cdot |g_1(\tau)|^2 \right] \quad (2.10)$$

lo que se simplifica a la forma

$$g_2(\tau) = 1 + |g_1(\tau)|^2 \quad (2.11)$$

La ecuación (2.11) conecta las funciones de correlación de segundo y de primer orden y se conoce como la relación de Siegert. Para evaluar el promedio $\langle e^{iq\Delta r(\tau)} \rangle$, Δr siendo el desplazamiento de una sola partícula, se necesita información sobre el fenómeno físico

que genera fluctuaciones en las posiciones de partículas. Esto proporcionará la densidad de probabilidad del desplazamiento para evaluar la media.

Supongamos que esta densidad de probabilidad es $\psi(\vec{r}, t)$. El promedio de interés puede ser calculado como un promedio de ensamble,

$$\begin{aligned}\langle e^{iq\vec{r}(t)} \rangle &= \int_V \psi(\vec{r}, t) \cdot e^{iq\vec{r}(t)} d^3\vec{r} \\ \langle e^{iq\vec{r}(t)} \rangle &= \psi(q, t)\end{aligned}\quad (2.12)$$

El promedio es simplemente la de transformada de Fourier espacial 3D de la densidad de probabilidad $\psi(\vec{r}, t)$. En la siguiente sección se determina ψ y la media $\langle e^{iq\vec{r}(t)} \rangle$ para partículas en difusión, lo cual es una situación ampliamente encontrada en la práctica.

2.4 Partículas bajo movimiento browniano

Para partículas fluctuantes en equilibrio térmico, bajo movimiento browniano, la densidad de probabilidad asociada con una partícula en la posición \vec{r} y el tiempo t experimenta el proceso de difusión homogénea dado por la ecuación

$$D \cdot \nabla^2 \psi(\vec{r}, t) - \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.13)$$

donde D es el coeficiente de difusión para una partícula esférica de radio a está dada por la ecuación de Stokes-Einstein [20]

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \quad (2.14)$$

k_B es la constante de Boltzmann, $(k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K})$, T es la temperatura ambiente ($T = 298 \text{ K}$), η es la viscosidad del fluido alrededor $(\eta \approx 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{s/m}^2 \approx 10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{s})$ para el agua temperatura ambiente.

Tomando la transformada Fourier espacial de la ecuación (2.13) , se llega a

$$\frac{\partial \psi(\vec{q}, t)}{\partial t} = D \cdot q^2 \psi(\vec{q}, t) \quad (2.15)$$

donde la solución

$$\psi(q, t) = e^{-Dq^2 t} \quad (2.16)$$

se deduce de las ecuaciones (2.6), (2.13) y (2.16) que la función correlación de primer orden para una partícula bajo movimiento browniano es de la forma

$$\begin{aligned} g_1(q, \tau) &= \langle e^{iq\Delta r(\tau)} \rangle \\ g_1(q, \tau) &= \langle e^{-Dq^2 \tau} \rangle \end{aligned} \quad (2.17)$$

La ecuación (2.17) se utiliza comúnmente en la dispersión de luz dinámica. Se establece por mediciones que $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta / 2$, a un ángulo de dispersión fijo θ , donde la función de correlación tiene un tiempo característico $\tau_o = 1/Dq^2$.

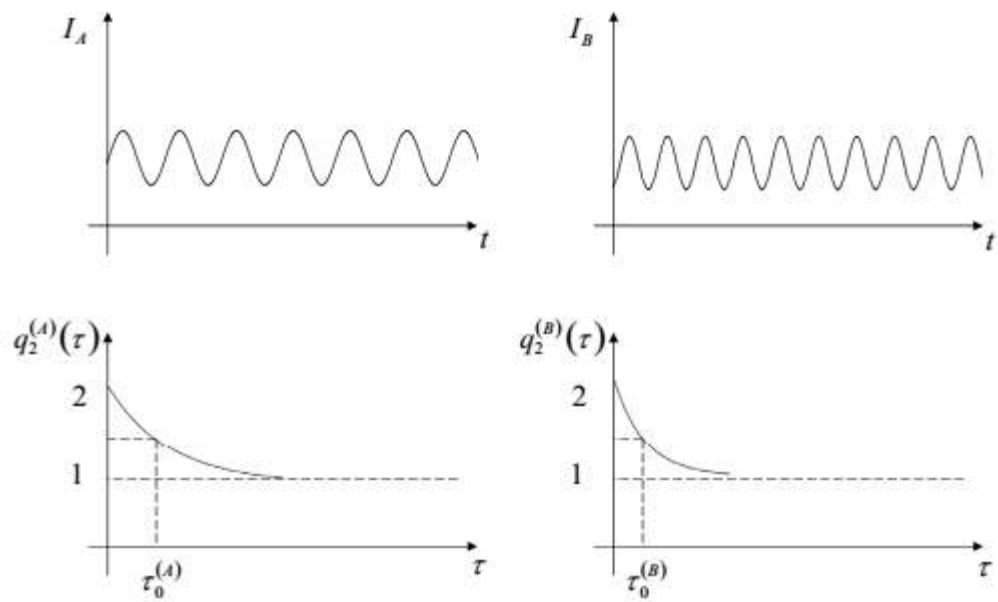
Cuanto mayor sea el ángulo de dispersión mayor, será el coeficiente de difusión y menor el tiempo de correlación τ_o . Por ejemplo, una partícula de $1 \mu m$ de diámetro, suspendido en agua a temperatura ambiente, tiene un tiempo característico de $\tau_o \simeq 2.5 ms$.

Experimentalmente se tiene acceso directamente a la función de correlación de segundo orden y, utilizando la relación de Siegert, la información acerca del coeficiente de difusión se puede obtener

$$g_2(\tau) = 1 + e^{-2Dq^2 \tau} \quad (2.18)$$

La Figura 2-2 muestra una descripción cualitativa de la intensidad medida y $g_2(\tau)$ durante dos tiempos de correlación diferentes.

Figura 2-2: DLS en dos condiciones diferentes [20]



donde el tiempo de correlación decae de la forma

$$\begin{aligned}\tau_o &= \frac{1}{Dq^2} \\ \tau_o &= \frac{6\pi\eta d}{q^2 k_B T}\end{aligned}\tag{2.19}$$

2.5 Equipos utilizados

2.5.1 Zetasizer Nano ZS

- **Visión general:** El Zetasizer Nano ZS es un analizador con dos ángulos, para medición de tamaño molecular y de partículas. Los análisis se realizan mediante dispersión de luz dinámica. También cuenta con un analizador de potencial ζ , que utiliza la dispersión de luz electroforética de partículas, moléculas y superficies. Por último, contiene un analizador de masa molecular mediante dispersión de luz estática. Además, tiene la opción de microrreología para medir la viscosidad de la muestra y propiedades viscoelásticas, así como la opción de medir la movilidad de las proteínas.
- **Funcionamiento:** El Zetasizer Nano ZS posee tres técnicas en una sola unidad y trae una variedad de opciones y accesorios para optimizar y simplificar la medición de los diferentes tipos de muestras [14].
 - La dispersión de luz dinámica se utiliza para medir el tamaño de las partículas y moléculas. Esta técnica mide las partículas en difusión que se mueven bajo el movimiento browniano y convierte esta medida en el tamaño y distribución de las dimensiones utilizando la relación de Stokes-Einstein.
 - El microelectroforesis por láser Doppler se utiliza para medir el potencial ζ . Un campo eléctrico se aplica a las partículas de una solución o a una dispersión de partículas que se moverá con una velocidad relacionada con su potencial ζ . Esta velocidad se mide por una técnica interferométrica láser patentado llamada M3 (PALS dispersión de la luz con el análisis de fase). Con ello es posible calcular la movilidad electroforética, donde, a partir de ella, el potencial ζ y la distribución de potencial ζ .
 - La dispersión de luz estática se utiliza para determinar el peso molecular en las proteínas y polímeros. En esta técnica la intensidad de la dispersión mide las muestras a diferentes concentraciones y se utiliza para crear un gráfico Debye. A partir de entonces, es posible calcular el peso molecular medio y el segundo

coeficiente del virial, que proporciona una medida de la solubilidad de las moléculas.

- Especificaciones

Tamaño de partícula y tamaño molecular

Rango de medida:

0,3 nm a 10,0 micras (diámetro).

Principio de medición:

Dispersión de luz dinámica

Volumen mínimo de muestra:

12 μL

Precisión:

Mejor que +/- 2% en látex NIST

Precisión / repetibilidad:

Mejor que +/- 2% en látex NIST

Sensibilidad:

0,1 mg / ml (lisozima)

- Potencial ζ

Rango de medición:

3.8 nm - 100 micras (diámetro) *

Principio de medición:

Electroforética dispersión de Luz

Volumen mínimo de muestra:

150 μL (20 μL método de barrera mediante la difusión)

Precisión:

0.12 $\mu\text{m.cm}$ / Vs para sistemas acuosos utilizando materiales de referencia estándar NIST SRM1980

Sensibilidad:

10 mg / ml (BSA).

- **Peso molecular**

Rango de medición:

980 Da – 20 M

Principio de medición:

Estática Dispersión de luz usando la trama Debye

Volumen mínimo de muestra:

12 μ L (3-5 concentraciones de muestra requerida)

Precisión:

Típica +/- 10%

- **Fuente de luz:**

He-Ne láser 633 nm, 4 mW Máx.

Seguridad láser:

Clase 1

Potencia:

100 VA a 25 ° C

- **Entorno de funcionamiento:**

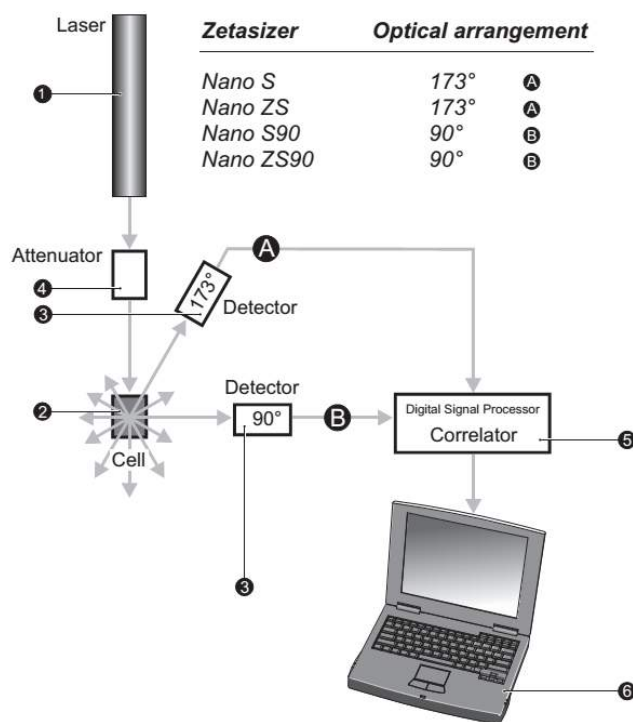
Temperatura:

10 ° C - 35 ° C

Humedad:

35% - 80% sin condensación

Figura 2-3: Esquema del Zetasizer



En primer lugar, un láser 1 se utiliza para proporcionar una fuente de luz para iluminar las partículas de la muestra dentro de una celda 2. La mayor parte del haz de láser pasa directamente a través de la muestra, pero parte es dispersada por las partículas dentro de la muestra. El detector 3 se utiliza para medir la intensidad de la luz dispersada. Como las partículas dispersan la luz en todas las direcciones, es posible colocar el detector en cualquier posición y todavía detectará la dispersión. Con la serie Zetasizer Nano, dependiendo del modelo en particular, la posición del detector será en cualquiera, de 173 ° o 90 °.

La intensidad de la luz dispersada debe estar dentro de un rango específico para el detector para medir con éxito. Si se detecta un exceso de luz, entonces el detector estará sobrecargado. Para superar esto un atenuador 4 se utiliza para reducir la intensidad del láser y por lo tanto reducir la intensidad de la dispersión.

1. Para muestras que no dispersan mucha luz, tales como partículas muy pequeñas o muestras de baja concentración, la cantidad de luz dispersada se debe aumentar. En esta situación, el atenuador permitirá más luz láser a través de la muestra.
2. Para muestras que dispersan más luz, como las partículas grandes o muestras de mayor concentración, la cantidad de luz dispersada debe ser disminuida. Esto se logra mediante el uso del atenuador para reducir la cantidad de luz láser que pasa a través de la muestra.

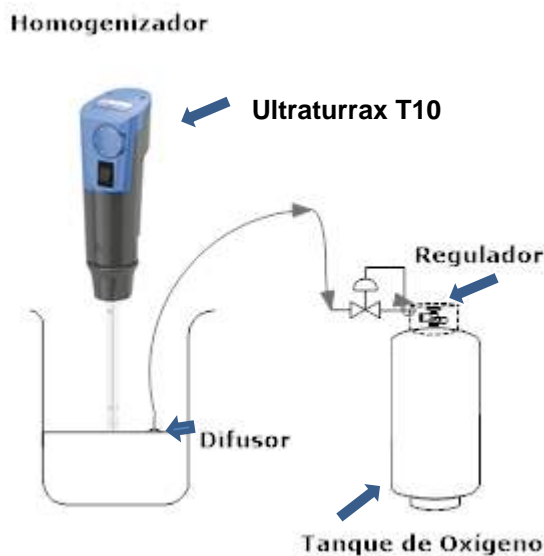
La posición adecuada del atenuador se determina automáticamente por el Zetasizer durante la secuencia de medición.

La señal de intensidad de dispersión para el detector se pasa a una placa de procesamiento de señal digital llamado correlador **5**. El correlador compara la intensidad de dispersión en intervalos de tiempo sucesivos para derivar la velocidad a la que la intensidad es variable. La información del correlador se pasa luego a la computadora **6**, donde el especialista en software Zetasizer analizará los datos y obtendrá la información.

2.5.2 Montaje para la elaboración de las nanoburbujas

Se utilizó un tanque de oxígeno con un regulador, un bicker, un homogeneizador Ultraturrax T10 y por último un difusor cerámico, como se muestra en la Figura 2-4

Figura 2-4: Esquema del montaje para la producción de las nanoburbujas



En este capítulo se dio una descripción detallada de la técnica de dispersión de luz. Se hizo un gran esfuerzo para mostrar las amplias posibilidades que ofrece esta técnica, no sólo para el objetivo particular del presente trabajo, sino en general en el área de la física biológica, como el análisis de proteínas, por ejemplo.

Esto muestra la importancia de que el Departamento de Física llegue a tener un fácil acceso al equipo zetasizer nano NZ .

3. Resultados y discusión

La caracterización se realizó pensada desde un principio en los rangos en los que una solución puede ser administrada vía intravenosa en el ser humano para posteriores etapas de investigación. Por este motivo realizamos nuestros estudios con los rangos en que se puede inyectar agua o solución salina NaCl al 0,9% a un ser humano [21]. También ocurre lo mismo con los diferentes pH, los cuales deben ir en el rango de 5-7. El pH se cambió a través de un proceso electroquímico, basándose en el protocolo del [22] El estudio fue realizado a temperaturas de almacenamiento de 25°C y 4°C , debido a que son las temperaturas en las que normalmente se almacenan las soluciones. Cabe anotar que la temperatura de 4°C a presión a 1 atm es la temperatura en la cual el agua líquida se encuentra a su mayor densidad. Por último, se realizó un estudio de filtración emulando el proceso que ocurre en los pulmones, que son un filtro natural de los seres vivos. Se indica que no se agregó ningún surfactante (detergente) para generar estabilidad a las nanoburbujas, ya que estos pueden ser peligrosos al ser suministrados vía intravenosa.

El primer paso para la caracterización fue filtrar las diferentes soluciones con filtros de 100 nm (Es el filtro más pequeño que se consigue comercialmente y es de difícil obtención) para así corroborar que no existieran partículas con diámetro por encima de 100 nm, ya que el equipo DLS no distingue entre una partícula y una burbuja. Luego se procedió al primer estudio en agua destilada y desionizada suministrando oxígeno entre 0,5-1L/s al agua H_2O para la creación de nanoburbujas a partir de procesos cavitativos tales como:

1. Ultrasonido a través de un Sonicador, marca Qsonica ref.Q125. (Ver anexo B)
2. Difusión en medio poroso (material cerámico).
3. Por rotación mediante Homogeneizador, marca Ika Ultraturrax T10. (Ver anexo B), en rangos de 8000-30000 rpm y a diferentes tiempos de exposición.

Además, se realizó una combinación de todos los procesos cavitativos anteriormente mencionados. Ninguno de estos métodos dio resultados apreciables en el rango de las nanoburbujas [5].

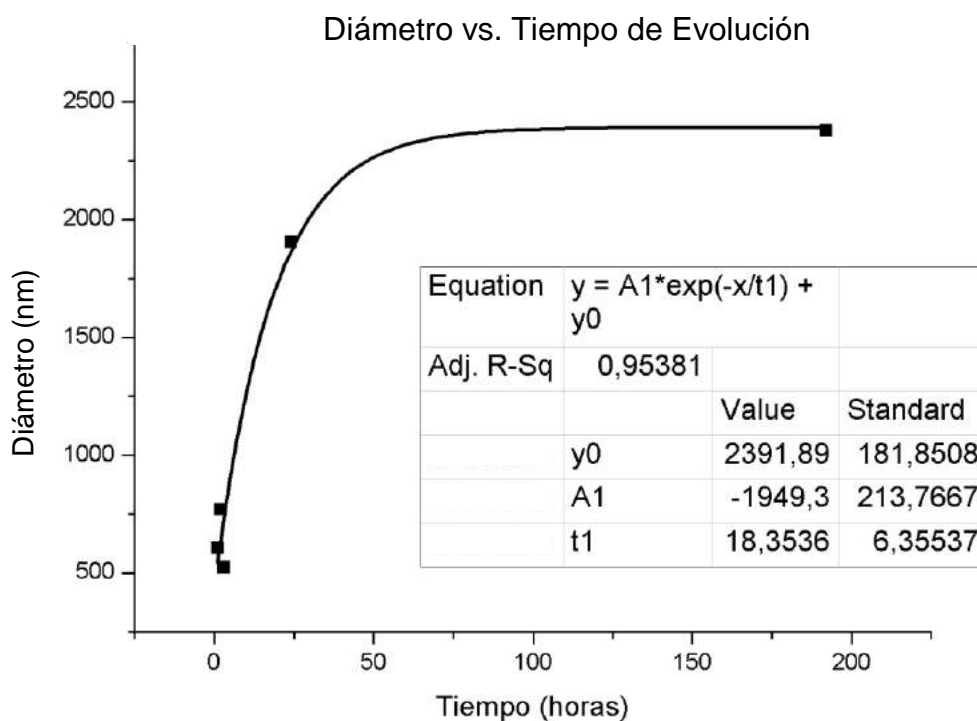
Luego de esto se realizó el mismo estudio con una solución salina de NaCl al 0,9% con los procesos anteriores y se encontraron burbujas en el rango de los nanos.

Se lograron obtener las nanoburbujas con una combinación de difusión y rotación. Una vez encontradas las nanoburbujas se configuró el procedimiento con un suministro de 1L/s de oxígeno. La velocidad de creación de las nanoburbujas fue de 30000 *rpm* a volúmenes de 500 *mL* con exposiciones de la rotación de 1-7 minutos, donde la cantidad de energía suministrada al sistema fue de entre 4.5- 31,5 *kJ*.

En un principio se intentó la creación de nanoburbujas, mediante un proceso por ultrasonido con el sonicador. El objetivo era generar nanoburbujas a partir del orden de micras o más grandes, que se generan a través del medio rotativo. Sin embargo este método fue descartado porque el mismo proceso de rotación generó las esperadas burbujas de orden nano y la aplicación del ultrasonido llevaba a la eliminación de las mismas.

En el estudio la primera relación que se trató fue la evolución diámetro de nanoburbuja vs Tiempo. Consiste en medir el tamaño de las nanoburbujas a diferentes tiempos de evolución; 1,2,3,24 y 192 horas (8 días). La prueba se realizó a una temperatura de 25 °C, la cual se va a mantener como estándar para la mayoría de las pruebas, excepto, cuando se analice el comportamiento ante un cambio de temperatura.

Figura 3-1: Diámetro vs. Tiempo, a un pH 5 y un tiempo de revolución de 3 min y un error en el tiempo de evolución de $\pm 7,5$ minutos

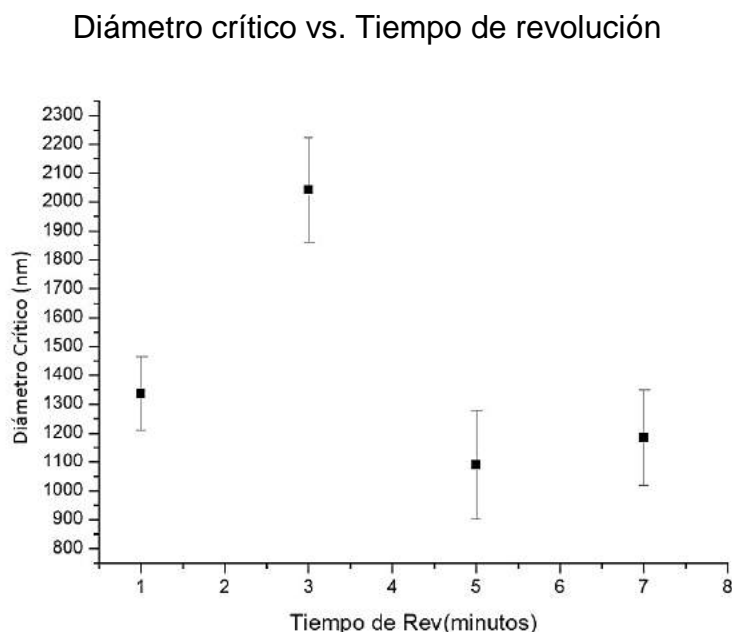


El objetivo era observar la evolución del diámetro para las primeras horas de creación y a largo plazo. Se encontró, conforme a la teoría de nucleación, que existía un diámetro crítico. Esto se puede observar en la Figura 3-1. Puede verse que la gráfica se ajusta muy bien a una curva exponencial que tiende a un valor constante, que sería el diámetro crítico. Se muestra el resultado para un pH de 5. Para otros pH la tendencia de la curva es similar.

La segunda relación estudiada es Diámetro crítico vs. Tiempo de revolución. Esta prueba consiste en medir diámetros críticos para diferentes tiempos de revolución del equipo

Ultraturrax T10. Se observa que el diámetro crítico se mantiene en un rango entre 1000 y 2000 nm. Los resultados son los mismos para los demás valores de pH. Se muestra la gráfica para un pH de 5, en la Figura 3-2.

Figura 3-2: Diámetro crítico vs. Tiempo de revolución, a un pH 5. El error en el tiempo de revolución es de $\pm 1,5$ segundos



La tercera parte del estudio consiste en medir el Diámetro vs. Tiempo de revolución, a un tiempo de evolución de 1 hora, manteniendo el pH invariante. Para cada tiempo de revolución se toman 5 mediciones que permiten calcular un valor promedio y una desviación estándar, los cuales pueden verse en las gráficas. Se muestran los resultados para tres diferentes pHs, 7 (Figura 3-3), 6 (Figura 3-4) y 5 (Figura 3-5). De este conjunto de gráficas puede concluirse que hay una relación lineal entre el diámetro y la energía suministrada al sistema (tiempo de revolución), y que esto sucede para todos los pHs estudiados. Este comportamiento lineal puede deberse a que los rangos del tiempo de revolución son pequeños.

Figura 3-3: Diámetro de las nanoburbujas vs. Tiempo de revolución a un pH= 7, a un tiempo de evolución de 1 hora, con una temperatura de 25 °C . El error en el tiempo de revolución es de $\pm 1,5$ segundos

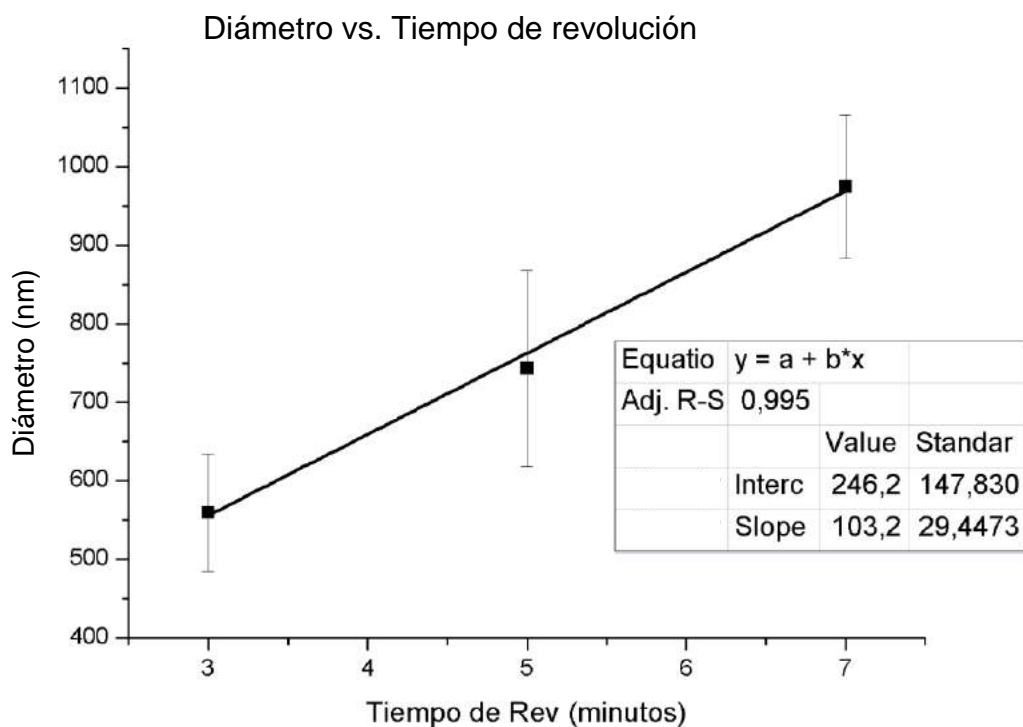


Figura 3-4: Diámetro vs. Tiempo de revolución a un pH = 6, a un tiempo de evolución de 1 hora, con una temperatura de 25 °C . El error en el tiempo de revolución es de $\pm 1,5$ segundos

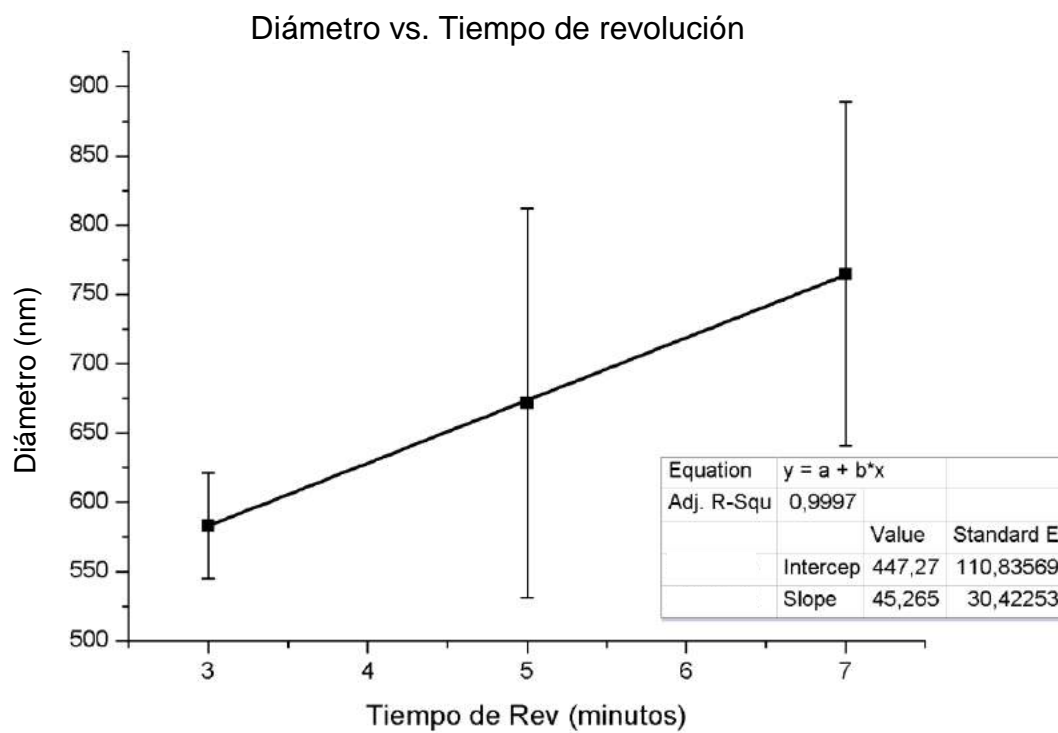
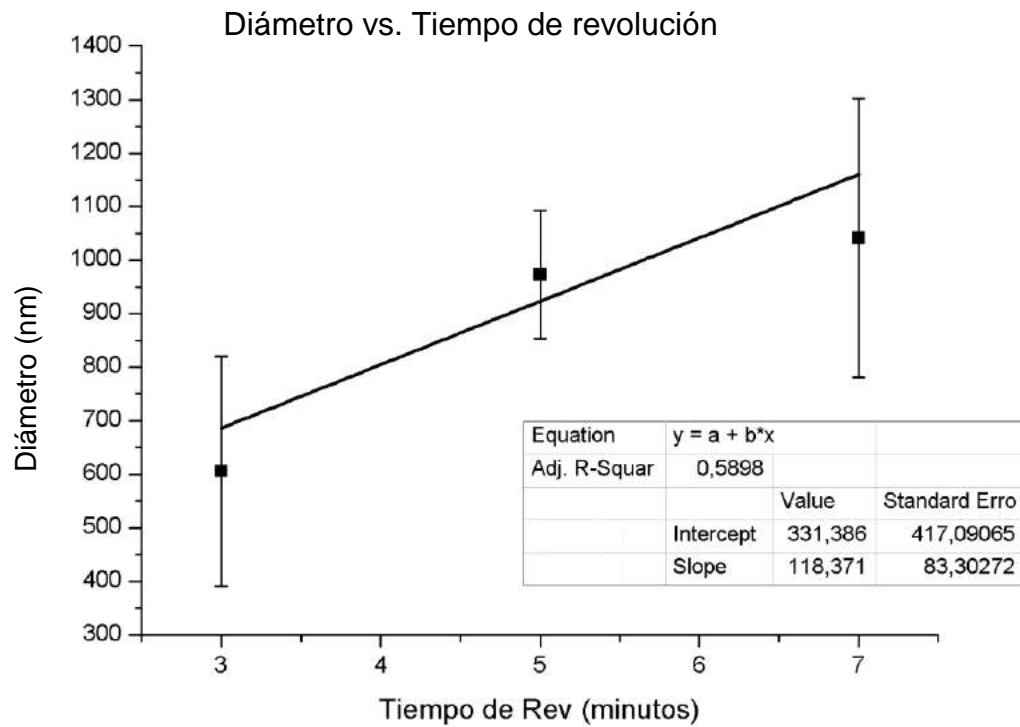
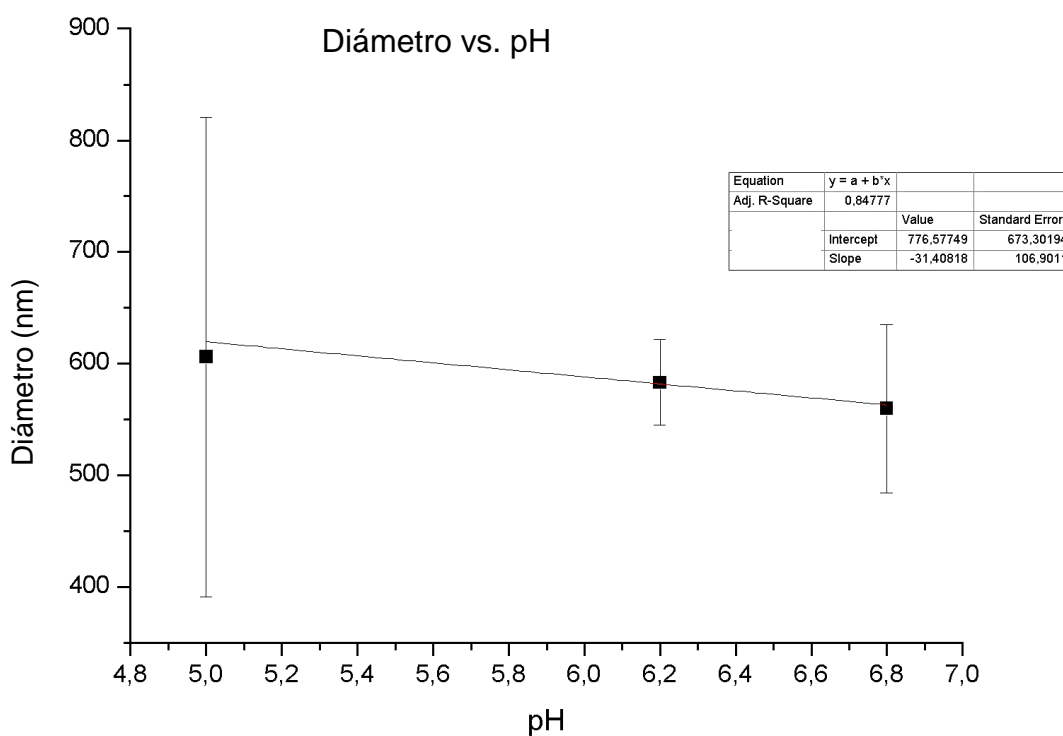


Figura 3-5: Diámetro vs. Tiempo de revolución a un pH = 5 a un tiempo de evolución de 1 hora, con una temperatura de 25 °C . El error en el tiempo de revolución es de $\pm 1,5$ segundos



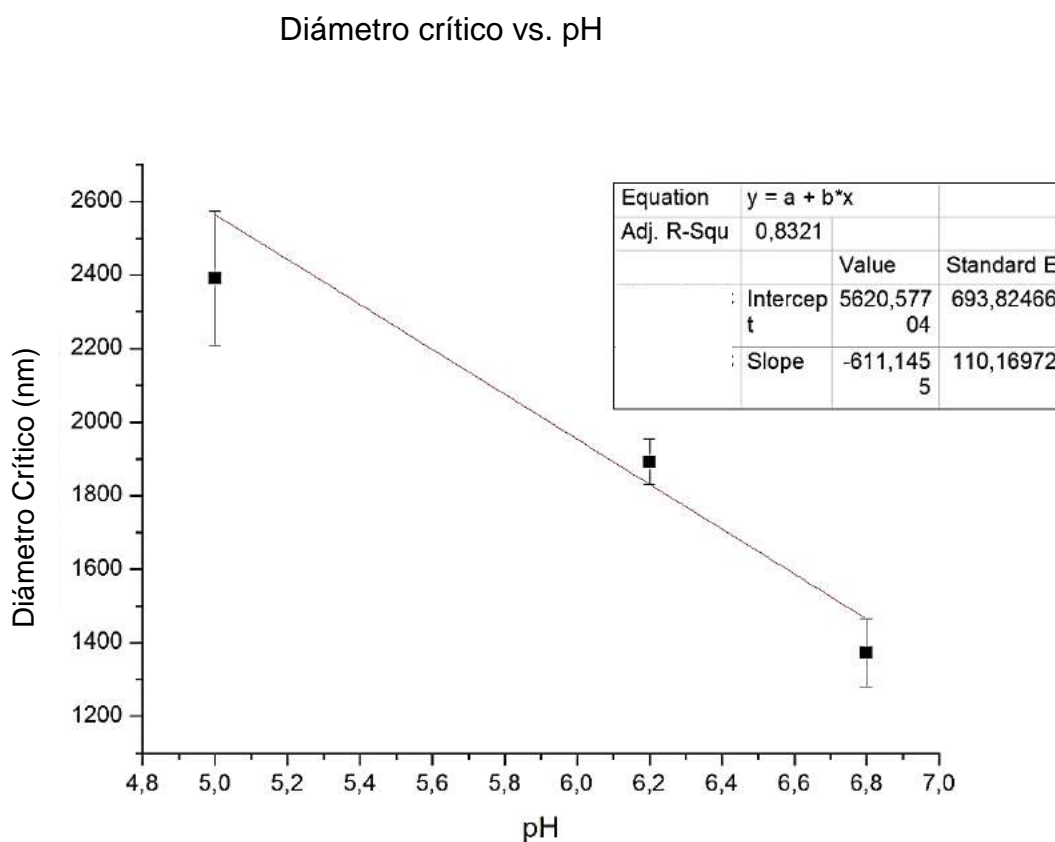
La cuarta parte del estudio consistió en medir el diámetro vs. pH a 1 hora del tiempo de evolución de las nanoburbujas. El tiempo de revolución para la gráfica es de 3 minutos (para otros tiempos de revolución el resultado fue similar). De la Figura 3-6 puede concluirse que el diámetro se mantiene en un valor aproximadamente constante ó al menos disminuye lentamente. Con respecto al pH. De la desviación estándar obtenida a partir de las 5 mediciones, que el proceso es altamente dinámico para el pH de 5, pero se mejora la estabilidad para pHs más altos.

Figura 3-6: Diámetro vs. pH a un tiempo de revolución de 3 min a 25 °C , y un tiempo de evolución de 1 hora. El error en el pH es de $\pm 0,1$



El quinto estudio consiste en tomar mediciones de Diámetro crítico vs. pH. El tiempo de revolución para la gráfica es de 3 minutos. la Figura 3-7 muestra que el diámetro disminuye linealmente con respecto al pH. Así como se conjeturó en el análisis con respecto al tiempo de revolución, el comportamiento lineal puede deberse al rango pequeño de los valores de los pHs.

Figura 3-7: Diámetro crítico vs. pH a un tiempo de revolución de 3 min y una temperatura de 25°C . El error en el pH es de $\pm 0,1$



Para el sexto estudio se modificó el valor de temperatura a 4°C y se repite el estudio número 1. A diferencia de lo que sucede a temperatura ambiente, el diámetro aproximadamente constante para cualquier tiempo de evolución, como muestran Figura

3-8, Figura 3-9 y Figura 3-10, correspondientes a los pH 5,6 y 7, respectivamente. Al analizar la desviación de las 5 medidas tomadas puede notarse para el pH de 5 la dinamicidad del proceso es alta, pero tiende a estabilizarse a pHs más altos. Particularmente el pH 7 es bastante estable a esa temperatura. Así mismo, el proceso es más estable para los tiempos de evolución más altos, a partir de 24 horas, en comparación con las primeras 3 horas.

Puede encontrarse en la literatura la sugerencia de mantener la solución a 4°C [5] [23], pero no se explica la razón. ***“Es interesante notar que este resultado específico no aparece divulgado en la literatura hasta la fecha del presente escrito”***

Figura 3-8: Diámetro vs. Tiempo a un pH 5 y una temperatura de 4°C , y un tiempo de revolución de 3 min. $^{\circ}\text{C}$. El error en el tiempo de evolución es de $\pm 7,5$ minutos

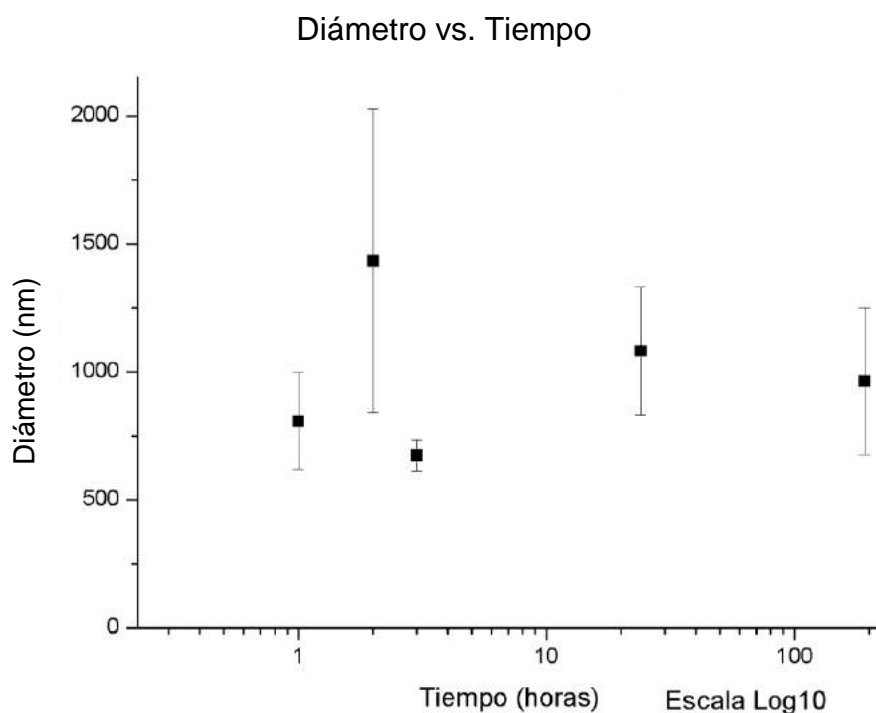


Figura 3-9: Diámetro vs. Tiempo de evolución, a un pH = 6 y a una temperatura de 4°C , y un tiempo de revolución de 3 min. El error en el tiempo de evolución es de $\pm 7,5$ minutos

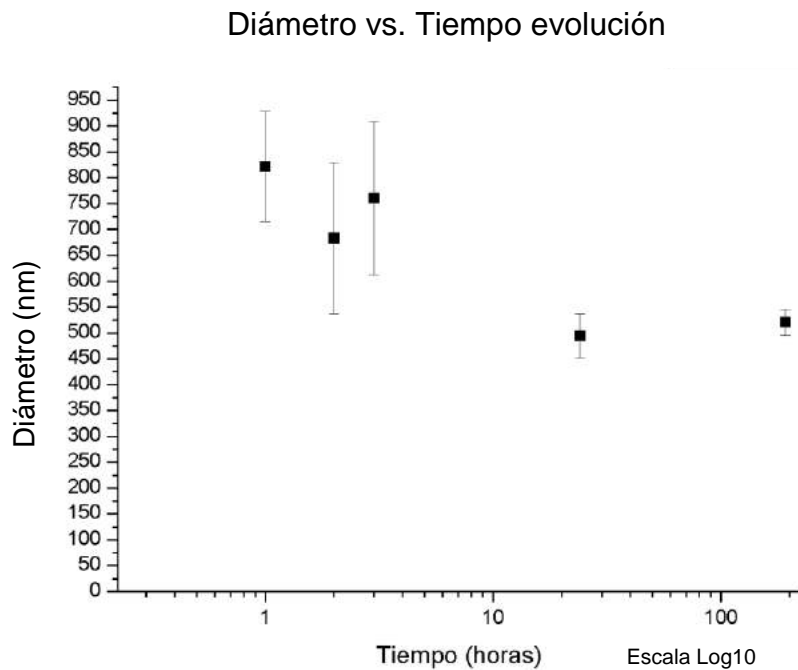
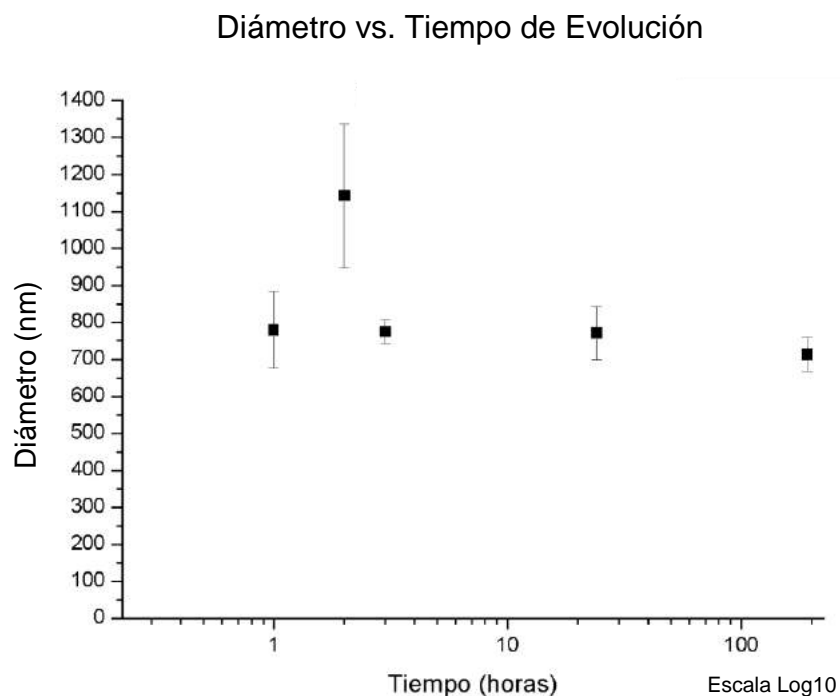


Figura 3-10: Diámetro vs. Tiempo de evolución a un pH 7 y una temperatura de 4°C , y un tiempo de revolución de 3 min. El error en el tiempo de evolución es de $\pm 7,5$ minutos



A continuación se detalla el séptimo estudio, correspondiente al análisis del potencial ζ . El potencial ζ es de alto interés en los procesos relacionados con las nanoburbujas puesto que dicho potencial es una medida de la estabilidad de las nano partículas en general. En la literatura se encuentra que las partículas son más estables para potenciales ζ con magnitudes mayores de 20 mv [23]. Se midió el potencial ζ vs. Tiempo de evolución para dos pHs. Se muestran las Figura 3-11, que corresponde a un pH de 7, y la Figura 3-12, corresponde a un pH de 6. Las dos gráficas muestran que el potencial es constante a las primeras 24 horas. Esta independencia del tiempo concuerda con los resultados de [23] [24]. En la Tabla 3-1 se indican los valores del potencial ζ en función del pH. Puede observarse como la magnitud del potencial ζ aumenta a medida que crece el pH. Los resultados de este estudio arrojan como conclusión principal la consistencia con la

indicación del cuarto estudio acerca de estabilidad de las nanoburbujas a mayor pH, si se basa el estudio en la estabilidad de las nanopartículas para potenciales de magnitud 20 mV, ya indicada.

Tabla 3-1: Relación entre los pH y el potencial ζ

Potencial ζ	
pH	ζ (mV)
5	-8,6
6,2	-10,7
6,8	-13,1

Figura 3-11: Potencial ζ vs. Tiempo a un pH 7 a una temperatura de 25°C y un tiempo de revolución de 7 min. El error en el tiempo de evolución es de $\pm 7,5$ minutos

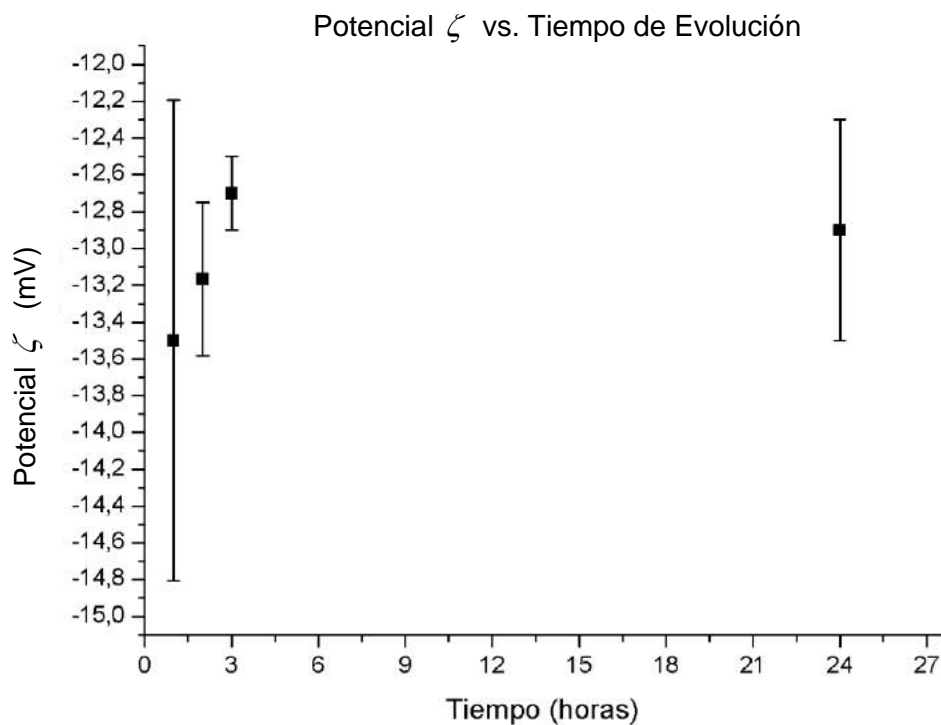
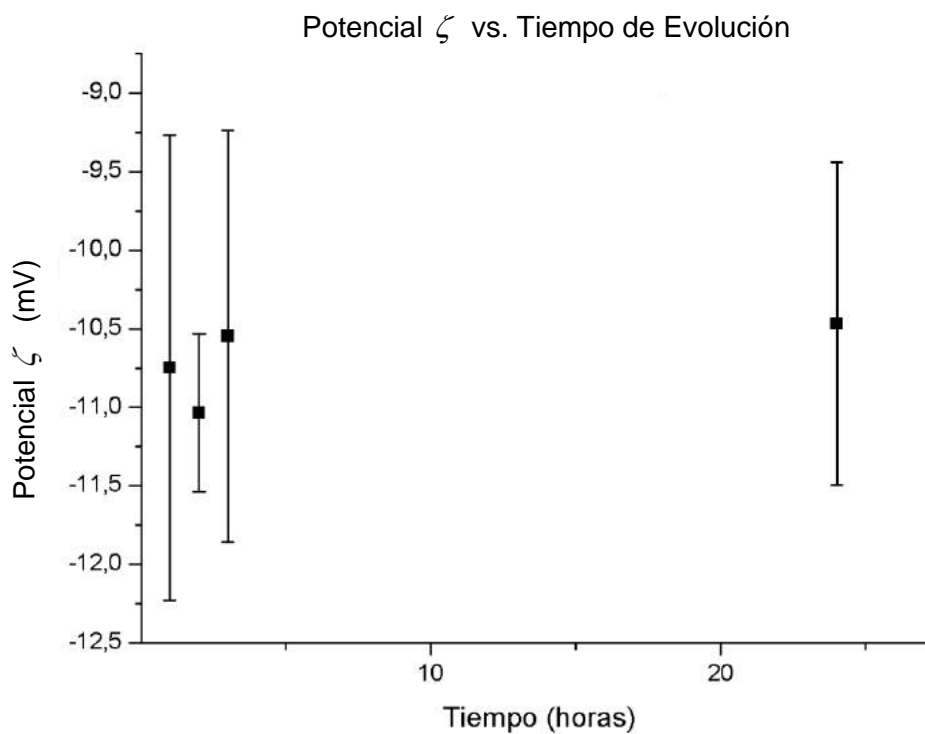


Figura 3-12: Potencial ζ vs. Tiempo de evolución a un pH = 6, una temperatura de 25°C y un tiempo de revolución de 7 min. El error en el tiempo de evolución es de $\pm 7,5$ minutos



El octavo estudio consistió en aplicar un filtro $1\ \mu\text{m}$ a la solución con nanoburbujas. El objetivo es emular el proceso de filtración que ocurre en los seres vivos en órganos como el pulmón. En la **Tabla 3-2** se puede ver la variación de potencial ζ respecto al pH. Se observa una disminución entre 14-20 % de los valores del potencial ζ .

Tabla 3-2: Potenciales ζ con nanoburbujas sin filtrar y filtradas

pH	Potencial ζ (mV)		
	Sin filtrar	Filtrada ($1\mu m$)	Diferencia %
6,8	-13,1	-10,4	20,6
6,2	-10,7	-9,1	15,0
5	-8,6	-7,0	18,6

En el noveno estudio se buscó medir la concentración de la solución a diferentes pHs para esto se midió la conductividad vs. pH, cuyo resultado se muestra en la Figura 3-14, mostrándose valores de conductividad entre 17,3-17,6 mS/cm ($mS = 1/m\Omega$) para el rango de pHs. Posteriormente se grafica la tabla de la % de NaCl vs. concentración del Anexo A, que presenta un comportamiento lineal, como puede verse en la Figura 3-13. El rango de valores de conductividad indica, a partir de la ecuación de la regresión lineal, que la concentración de la solución es de 0,9-0,99 % lo cual no representa una variación sustancial en la concentración de la solución.

Figura 3-13: Conductividad vs. % NaCl a una temperatura de 25 °C

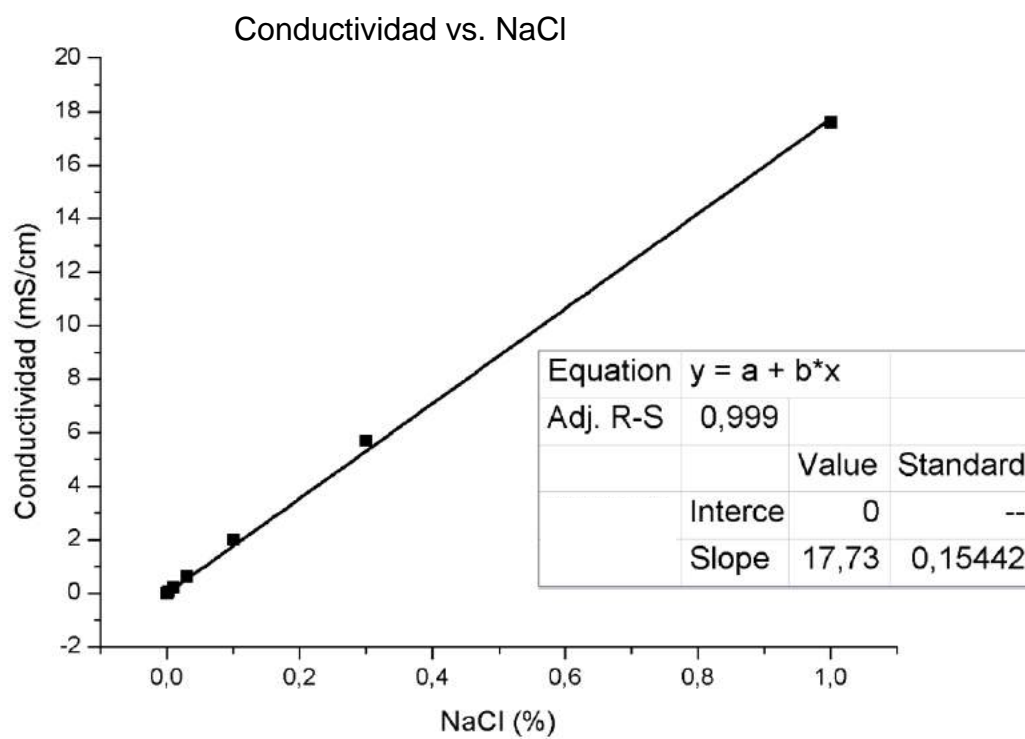
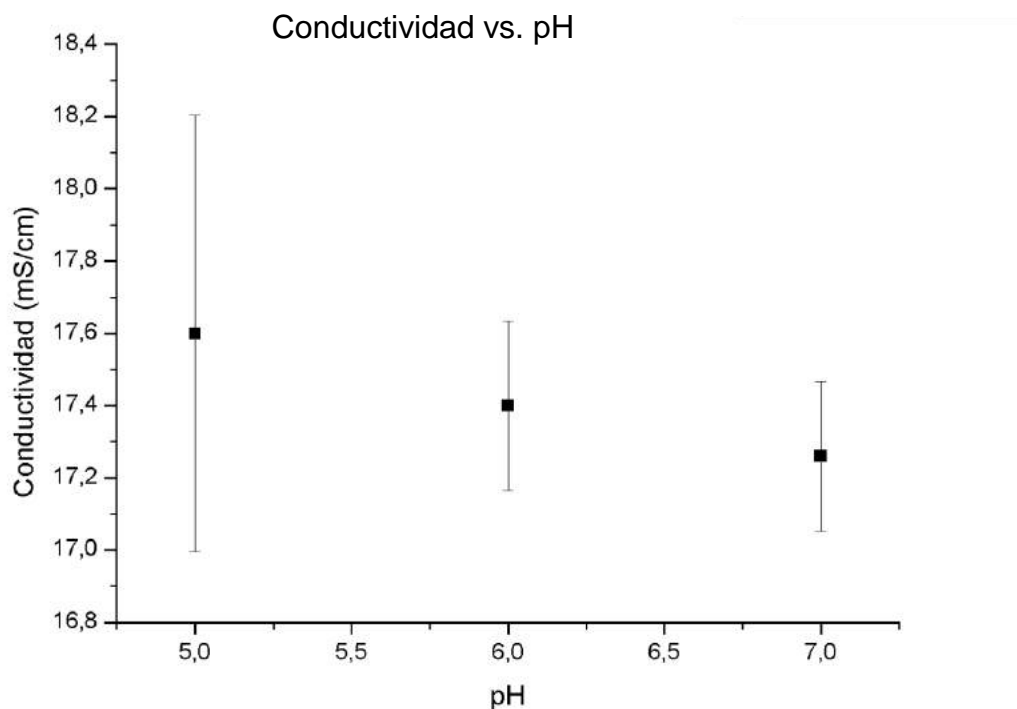
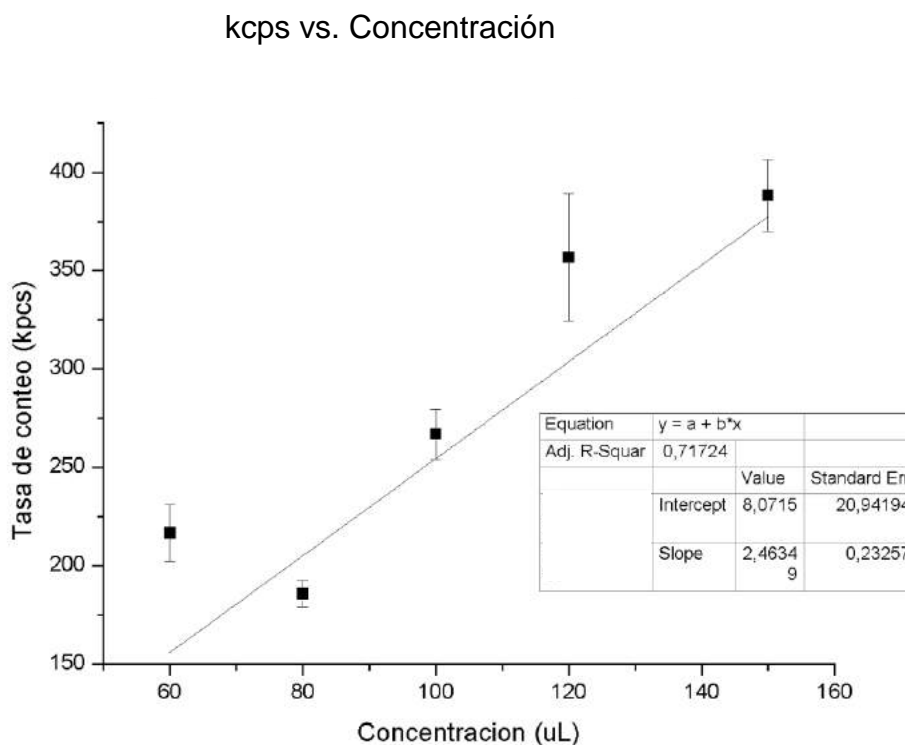


Figura 3-14: Conductividad vs. pH a una temperatura de 25 °C . El error en el pH es de $\pm 0,1$



El décimo y último estudio, contempló la posibilidad de realizar un análisis semicuantitativo de la concentración de las nanoburbujas midiendo el número de fotones detectados por segundo (kcps). La tasa de conteo es útil para la vigilancia de la calidad de la muestra, pero en este caso se quiso utilizarlo como una medida de la concentración. El procedimiento utiliza una silica pirogénica llamada comercialmente CABOSIL, cuyas propiedades pueden buscarse en el anexo A. Se buscaba encontrar una relación entre la concentración de la partícula y los kcps. La Figura 3-15 muestra una relación lineal entre concentración y los kcps, consistente con el estudio [24]. Dada esta relación parecía inmediato aplicarla para medir la concentración de las nanoburbujas. Sin embargo, al realizar el procedimiento para las nanoburbujas, se encontró que el equipo zetasizer cambiaba la atenuación del láser por procesos automáticos del equipo, lo que producía un cambio en la medida de kcps, haciendo que no se pudiera aplicar la relación obtenida con el CABOSIL, en la cual si se mantuvo constante.

Figura 3-15: Tasa de conteo vs. Concentración de CABOSIL. El error en la concentración es de $\pm 1 \mu L$



El conjunto de resultados aquí descrito forma parte de la investigación en el tema de las nanoburbujas, el cual ha cobrado importancia en años recientes. Esto se pudo evidenciar claramente en el transcurso de la realización del presente trabajo, pues en sus inicios la bibliografía sobre el tema era escasa, pero ha aumentado considerablemente a la fecha en la que se publican estos resultados.

La investigación de este tema de nanoburbujas ha estado a cargo en su mayoría por científicos japoneses. Sin embargo, es de resaltar que el interés sobre el tema se ha propagado al hemisferio occidental, e incluso en Latinoamérica, ya han empezado a encontrarse resultados y publicaciones.

Este crecimiento del interés no es extraño si se tienen en cuenta la gran cantidad de aplicaciones en diversas áreas, como las que ya han sido descritas en el presente documento, y que se han venido utilizando desde mucho antes de que se hubiera entrado como tal a su análisis y caracterización. Cabe resaltar las aplicaciones en medicina, por su importancia inherente en la salud y en el bienestar humano, siendo la inspiración para el enfoque de este trabajo.

Se espera que los resultados aquí publicados pasen a formar parte del análisis y descripción de las nanoburbujas y ayuden a que el tema crezca aún más, como lo ha

venido haciendo. Esto sobre todo porque el conocimiento detallado sobre cualquier tema es lo que complementa y permite aprovechar al máximo la aplicación del mismo.

En particular se tiene la esperanza de que el resultado aquí hallado sobre la constancia del tamaño de la nanoburbuja a la temperatura de 4 °C se constituya en confirmación sólida sobre la sugerencia de su conservación a esta temperatura

4. Conclusiones y recomendaciones

4.1 Conclusiones

A partir de los resultados de los diez estudios detallados en el capítulo anterior, es posible proporcionar las siguientes conclusiones:

1. Es posible obtener nanoburbujas en una solución de NaCl a partir de difusión y rotación, que puedan mantenerse estables para rangos de concentración, pH y temperaturas de almacenamiento, típicas en la administración y conservación de soluciones aplicadas vía intravenosa a un ser humano.
2. Las diferentes partes del estudio permiten concluir:
 - a) El diámetro de las nanoburbujas crece con el tiempo de evolución y tiende a estabilizarse, alcanzando un diámetro crítico. Esto para la temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$
 - b) El diámetro crítico medido con respecto al tiempo de revolución se mantiene en un rango entre 1000 a 2000 nm por lo cual, todavía se encuentra en el orden de magnitud de las nanoburbujas.
 - c) El diámetro de la nanoburbuja crece linealmente con el tiempo de revolución, para medidas en un tiempo de evolución de 1 hora. Puede derivarse, así mismo una relación lineal entre el diámetro y la energía suministrada al sistema.
 - d) El diámetro de la nanoburbuja se mantiene aproximadamente constante, o al menos disminuye lentamente, con respecto al pH, para medidas a 1 hora del tiempo de evolución.
 - e) El proceso es altamente dinámico para pH de 5 pero se estabiliza para los pH de 6 y 7.
 - f) El diámetro crítico disminuye de manera lineal con respecto al pH.
 - g) Cuando se cambia la temperatura a $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ el diámetro es aproximadamente constante con respecto al tiempo de evolución y a los diferentes pH.

- h) También para la temperatura de 4°C puede verse que el proceso se estabiliza para pH mayores.
 - i) El proceso también es más estable a medida que crece el tiempo de evolución para la temperatura de 4°C .
 - j) El potencial ζ crece con el pH. Siendo el potencial ζ de la estabilidad de las nanopartículas en general, este resultado es consistente con la estabilidad de la nanoburbuja al crecer el pH
 - k) Aplicar un filtro a la solución con nanoburbujas produce una disminución del potencial ζ de un 10-20%
 - l) La concentración de la solución varía poco, de 0,9 a 0,99% con respecto al pH, cuando este es modificado mediante el procedimiento descrito en la implementación utilizada en este conjunto de mediciones.
 - m) Medir la concentración de la solución mediante el método de kcps en el zetasizer no permite hallar una relación semicuantitativa entre la concentración de las nanoburbujas y las kcps debido a que el equipo hace cambios de manera automática en los valores de atenuación del laser
3. A partir los sub ítems de la conclusión 2 se pueden extraer conclusiones más generales:
- a) Los diámetros de las nanoburbujas tienen un comportamiento lineal a las variaciones de tiempos de revolución y pHs. Esto puede deberse a que los rangos considerados para estas variables son pequeños.
 - b) El diámetro tiende a estabilizarse a medida que aumenta el pH y el tiempo de evolución para cualquiera de las dos temperaturas consideradas.
 - c) A la temperatura de 4°C , el diámetro es prácticamente constante y es claramente más estable.
4. A su vez el sub ítem c) de la conclusión 3 merece resaltarse aparte puesto que, si bien la literatura sugiere conservar las soluciones a 4°C sin explicar la razón, los resultados de este estudio permiten establecer que las nanoburbujas tienen una gran estabilidad a esa temperatura, por lo cual la sugerencia no sólo es concordante sino que se puede ofrecer una explicación significativa.

4.2 Recomendaciones

Debido a que las nanoburbujas son sistemas altamente dinámicos, es decir, altamente cambiantes, cualquier estudio para entender su comportamiento en la generación, estabilidad y aplicación de las mismas, será apreciado en la comunidad científica y la industria.

Se puede realizar un estudio sobre la utilización surfactantes que no generen síntomas adversos en el ser humano tal como alcohol etílico para la estabilidad de las nanoburbujas

Se pueden explorar nuevos medios para la generación de nanoburbujas, que sean de menor gasto de energía en su creación, homogeneidad en el tamaño y estabilidad de las mismas.

Se sugiere estudiar la manipulación de nanoburbujas por transductores de ultrasonido focalizados de alta intensidad conocidos como HIFU por sus siglas en inglés. Esta forma de manipulación de micro y nanoburbujas para medios de contraste y entrega de medicamentos está abriendo nuevas puertas en la biofísica y la bioingeniería para aplicaciones en el cerebro que hasta hace pocos años se consideraba imposibles [25].

A. Anexo: Tabla de conductividad vs. Concentración para diferentes soluciones y ficha técnica para el CABOSIL

CONDUCTIVITY ORDERING GUIDE

Effective October 3, 1999
Supersedes August 1, 1986

TABLE OF CONDUCTIVITY VS CONCENTRATION FOR COMMON SOLUTIONS
Conductivity (G) in microsiemen/centimetre (micromho/cm) at 25°C (77°F)

Weight %	ppm mg/litre	Sodium Chloride, NaCl	Sodium Hydroxide, NaOH	Hydrochloric Acid, HCl	Sulfuric Acid, H ₂ SO ₄	Nitric Acid, HNO ₃	Hydrofluoric Acid, HF	Acetic Acid (a), CH ₃ COOH
0.0001	1	2.2	6.2	11.7	8.8	6.8	10	4.2
0.0003	3	6.5	18.4	35.0	26.1	20	30	7.4
0.001	10	21.4	61.1	116	85.6	67	99	15.5
0.003	30	64	182	340	251	199	290	30.6
0.01	100	210	603	1 140	805	657	630	63
0.03	300	617	1 780	3 390	2 180	1 950	1 490	114
0.1	1 000	1 990	5 820	11 100	6 350	6 380	2 420	209
0.3	3 000	5 690	16 200	32 200	15 800	18 900	5 100	368
1.0	10 000	17 600	53 200	103 000	48 500	60 000	11 700	640
3.0	Rarely Used	48 600	144 000	283 000	141 000	172 000	34 700	1 120
5.0	Rarely Used	78 300	223 000	432 000	237 000	275 000	62 000	1 230
10.0	Rarely Used	140 000	358 000	709 000	427 000	498 000	118 000	1 530
20.0	Rarely Used	226 000	414 000	850 000	709 000	763 000	232 300	1 600
30.0	Rarely Used	Saturated	292 000	732 000	828 000	861 000	390 000	1 405
40.0	Rarely Used	Saturated	191 000	Saturated	770 000	820 000	N/A	1 080
50.0	Rarely Used	Saturated	150 000	Saturated	620 000	717 000	N/A	740
75.0	Rarely Used	Saturated	Saturated	Saturated	182 000	340 000	7.8 (0°C)	168
100.0	Rarely Used	Saturated	Saturated	Saturated	10 000	50 000	4 (0°C)	< 1
Point of Maximum Solubility	---	26%	About 50%	37%	---	---	---	---
Point(s) of Maximum Conductivity	---	26%	16%	18.5%	31% 92.5%	31%	About 35%	19%
Maximum Conductivity	---	244 000	412 000	852 000	830 000 139 000	862 000	N/A	1 600

(a) HAc data at 18°C

TABLE OF CONDUCTIVITY VS CONCENTRATION FOR COMMON SOLUTIONS
Conductivity (G) in microsiemen/centimetre (micromho/cm) at 25°C (77°F)

Weight %	ppm mg/litre	Phosphoric Acid, H ₃ PO ₄	Ammonium Hydroxide, NH ₄ OH	Ammonia, NH ₃	Calcium Chloride, CaCl ₂	Potassium Nitrate, KNO ₃	Cupric Sulfate, CuSO ₄	Carbon Dioxide, CO ₂	Sulfur Dioxide, SO ₂
0.0001	1	3.9	4.1	6.6	2.4	1.3	0.6	1.2	6.4
0.0003	3	11.5	8.3	14	6.7	4	1.8	1.9	18
0.001	10	36.5	17	27	24	13	6	3.9	54
0.003	30	107	31	49	71	39	18	6.8	150
0.01	100	342	58	84	230	130	58	12	450
0.03	300	890	102	150	670	390	160	20	1 200
0.1	1 000	2 250	189	275	2 080	1 300	500	39	3 600
0.3	3 000	4 820	329	465	5 900	3 700	1 450	Saturated	7 900
1.0	10 000	10 500	490	810	18 000	11 500	4 600	Saturated	17 200
3.0	Rarely Used	23 000	790	1 110	50 000	32 000	13 000	Saturated	32 700
5.0	Rarely Used	35 000	958	1 115	74 000	52 000	21 500	Saturated	42 000
10.0	Rarely Used	60 700	1 115	1 120	130 000	95 500	36 500	Saturated	61 000
20.0	Rarely Used	123 000	968	435	195 000	171 000	Saturated	Saturated	Saturated
30.0	Rarely Used	182 000	725	Saturated	190 000	Saturated	Saturated	Saturated	Saturated
40.0	Rarely Used	223 000	460	Saturated	120 000	Saturated	Saturated	Saturated	Saturated
50.0	Rarely Used	231 000	285	Saturated	Saturated	Saturated	Saturated	Saturated	Saturated
75.0	Rarely Used	135 000	Saturated	Saturated	Saturated	Saturated	Saturated	Saturated	Saturated
100.0	Rarely Used	48 000 EST	---	< 1	Saturated	Saturated	Saturated	< 1	< 1
Point of Maximum Solubility	---	---	13.6% (1 atmosphere)	28% (1 atmosphere)	46%	22%	17.5%	0.15% (1 atmosphere)	11.7% (1 atmosphere)
Point of Maximum Conductivity	---	47%	2.67%	5.5%	24%	22%	17.5%	0.15%	11.7%
Maximum Conductivity	---	234 000	1 120 (18°C)	1 120 (18°C)	204 000	185 000	52 000	48	66 000

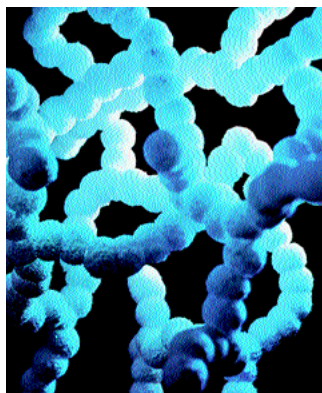
CONVERSION CHART

Effective October 3, 1999
Supersedes September 15, 1985

Conductance [Micromho/cm @ 25 °C (77°F)]	Resistance [Ohm-cm @ 25 °C (77°F)]	Dissolved Solids (ppm)	Conductance [Micromho/cm @ 25 °C (77°F)]	Resistance [Ohm-cm @ 25 °C (77°F)]	Dissolved Solids (a) (ppm)	Grains per Gallon (a) (G.P.G.)
0.055	18 300 000	0	250	4 000	117	6.8
0.056	18 000 000	0.00042	300	3 333	140	8.2
0.063	16 000 000	0.00363	400	2 500	190	11
0.071	14 000 000	0.00776	500	2 000	237	14
0.083	12 000 000	0.0133	600	1 667	288	17
0.100	10 000 000	0.0210	700	1 429	341	20
0.125	8 000 000	0.0325	800	1 250	391	23
0.167	6 000 000	0.052	900	1 111	445	26
0.2	5 000 000	0.067	1 000	1 000	495	29
0.25	4 000 000	0.090	1 500	667	747	44
0.5	2 000 000	0.206	2 000	500	1 000	58
1	1 000 000	0.44	3 000	333	1 520	89
2	500 000	0.90	4 000	250	2 065	121
4	250 000	1.8	5 000	200	2 650	155
6	166 667	2.7	6 000	167	3 150	184
8	125 000	3.7	7 000	143	3 756	219
10	100 000	4.6	8 000	125	4 270	249
12	83 333	5.5	9 000	111	4 850	283
14	71 428	6.4	10 000	100	5 400	315
16	62 500	7.4	20 000	50	10 800	631
18	55 555	8.3				
20	50 000	9.2				
22	45 454	10.1				
24	41 666	11				
26	38 461	12				
28	35 714	13				
30	33 333	14				
40	25 000	19				
50	20 000	23				
60	16 667	28				
70	14 286	32				
80	12 500	37				
100	10 000	47				
120	8 333	57				
140	7 143	66				
160	6 250	75				
180	5 556	85				
200	5 000	91				

(a) ppm and G.P.G. expressed as sodium chloride. (Corresponding figures for calcium carbonate are obtained by multiplying NaCl values by 0.856.)

CAB-O-SIL® TS-720



CAB-O-SIL® TS-720 treated fumed silica is a high-purity silica which has been treated with a dimethyl silicone fluid. The treatment replaces many of the surface hydroxyl groups on the fumed silica with a polydimethyl-siloxane polymer. This treatment makes the silica extremely hydrophobic.

Product Form

Powder

Typical Properties

B.E.T. Surface Area	115 m ² /g
Carbon	5.4
325 Mesh Residue (44 microns)	1.0% max.
Bulk Density* (Pour Density)	3.5 lb/ft ³ max. (56 g/l Tap Density)
Loss on Heating*	< 0.6% max.
Specific Gravity Wt. per gallon	2.2 g/cm ³ 18.3 lb
Refractive Index	1.452
X-ray Form	Amorphous
Average Particle (Aggregate) Length	0.2–0.3 microns

*At time of packaging.

Typical Applications

The unique properties of TS-720 treated fumed silica offer special benefits in many applications:

- The low moisture content of TS-720 (typically 0.2 wt. %) makes it usable without expensive drying when incorporated in moisture-sensitive systems.
- TS-720 is an excellent thixotrope for coatings, providing sag resistance, anti-settling, rheology control, and superior water resistance.
- TS-720 is a very efficient thixotrope for epoxy resins. It offers a stable sag resistance, even in high-temperature cure systems, without loss of other properties such as cure rate, extrusion rate, or lap shear tensile strength.
- TS-720 is an excellent thickener for greases and imparts the following attractive properties: water resistance, extremely high dropping point, and no significant loss of lubricating properties on long-term exposure to heat.
- TS-720 can dramatically improve and retain the desired free flow properties of powders stored or exposed for long periods of time.
- In high-consistency (heat-cured) silicone rubber formulations, TS-720 reduces “crepe” hardening, imparts excellent fresh and aged processing properties, and eliminates the need to use expensive processing aids, saving material costs and improving compounding flexibility.





creating what matters

Packaging Options

CAB-O-SIL® TS-720 treated fumed silica is packaged in North America in 10-lb multi-wall Kraft bags and is available in 21 x 10-lb poly-shrouded units. In Europe, TS-720 is packaged in 10-kg multi-wall Kraft bags and is available in 18 x 10-kg poly-shrouded units. Specific information regarding standard and custom packaging may be obtained by contacting a sales service representative at the Cabot Corporation office in your region.

MSDS

A Material Safety Data Sheet for this product may be obtained by contacting the Cabot Corporation office in your region.

This information is provided as a convenience and for informational purposes only. No guarantee or warranty as to this information, or any product to which it relates, is given or implied. This information may contain inaccuracies, errors or omissions and CABOT DISCLAIMS ALL WARRANTIES EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE AS TO (i) SUCH INFORMATION, (ii) ANY PRODUCT OR (iii) INTELLECTUAL PROPERTY INFRINGEMENT. In no event is Cabot responsible for, and Cabot does not accept and hereby disclaims liability for, any damages whatsoever in connection with the use of or reliance on this information or any product to which it relates.

USA

Cabot Corporation
157 Concord Road
Billerica, MA 01821-7001
USA
Tel: (978) 663-3455 or
(800) 462-2313
Fax: (978) 670-6167

GERMANY

Cabot GmbH
Kronenstrasse 2
79618 Rheinfelden
Germany
Tel: (49) 7623 707 0
Fax: (49) 7623 707 53

MALAYSIA

Cabot Specialty Chemicals, Inc.
Level 21, MNI Tower 2
No. 11, Jalan Pinang
50450 Kuala Lumpur
Malaysia
Tel: (60-3) 2164-8352
Fax: (60-3) 2162-0253

BRAZIL

Cabot Brasil Industria e
Comércio Ltda.
Av. João Castaldi, 88
04517-900, São Paulo, SP
Brazil
Tel: (55-11) 5091-8300
Fax: (55-11) 5542-6037

B. Anexo: Descripciones técnicas de los equipos utilizados para la rotación y sonicación de las soluciones

Hoja de Datos

Triturar / Dispersores



T 10 basic ULTRA-TURRAX®

Pequeño instrumento de dispersión para volúmenes de 0,5 a 100 ml (H₂O). Ofrece un amplio rango de velocidades de 8.000 a 30.000 rpm que permite a los usuarios trabajar a velocidades circunferenciales elevadas incluso con diámetros de rotor pequeños. La amplia selección de elementos de dispersión garantiza una gran variedad de aplicaciones.

- Acoplamiento de conexión rápida para cambiar los elementos de dispersión con facilidad
- Ideal para el funcionamiento manual gracias a su peso ligero y su diseño ergonómico
- Extremadamente portátil gracias a su alimentación por línea directa (no se necesita transformador)
- Los elementos de dispersión de acero inoxidable se pueden limpiar de forma rápida y sencilla, ya que se pueden desmontar sin herramientas
- Los elementos de dispersión de plástico desechables están disponibles en dos tamaños y son especialmente adecuados para el análisis de PCR
- El motor de alto rendimiento garantiza la gran estabilidad de la velocidad
- Funcionamiento silencioso

Accesorios: S 10 N - 8 G - ST Util de dispersión, S 10 N - 10 G - ST Util de dispersión, S 10 N - 5 G Util de dispersión, S 10 N - 8 G Util de dispersión, S 10 N - 10 G Util de dispersión, S 10 D - 7G - KS - 65 Util de dispersión, S 10 D - 7G - KS - 110 Util de dispersión, H 44 Pinza en cruz, R 200 Pinza, , BC 1000 Beaker cap

Información Técnica	
Potencia del consumo del motor [W]	125
Potencia del suministro del motor [W]	75
Rango de volumen min. (H ₂ O) [l]	0.0005
Rango de volumen max. (H ₂ O) [l]	0.1
Max. viscosidad [mPas]	5000
Rango de velocidad [rpm]	8000 - 30000
Indicador de velocidad	escala
Control de velocidad	progresión
Ruido sin el elemento [dB(A)]	65
Diámetro del brazo de extensión [mm]	8
Longitud del brazo de extensión [mm]	100
Tipo de proceso	lote
Tiempo de conexión [min]	10
Tiempo de desconexión [min]	5
Dimensiones (An x Al x Pr) [mm]	56 x 178 x 66
Peso [kg]	0.5
Temperatura ambiental permitida [°C]	5 - 40
Humedad relativa permitida [%]	80
Clase de protección de acuerdo al DIN EN 60529	IP 30
Voltaje [V]	230 / 115 / 100
Frecuencia [Hz]	50/60
Consumo de energía [W]	125
No. ref.	0003737000

Q125 Sonicator

The Q125 is a microprocessor based, programmable ultrasonic processor. Features include pulse mode and a digital display of both wattage and joules.

The unit is effective for standard cell disruption, DNA/RNA shearing, homogenization and many other applications. The Q125 is ideal for small samples and for customers that do not plan to scale up to larger volumes in the future. This model offers the same programming and display features as the Q500 unit.



Stand sold separately.

FEATURES:

Programmable operation

Set time and amplitude for hands free operation

Pulse mode

Prevent heat buildup in temperature sensitive samples

Digital amplitude / intensity control

Output intensity can be set from 20-100%

Elapsed time indicator

Displays duration of sonication

Display of wattage and joules

Real-time energy monitoring

Overload protection

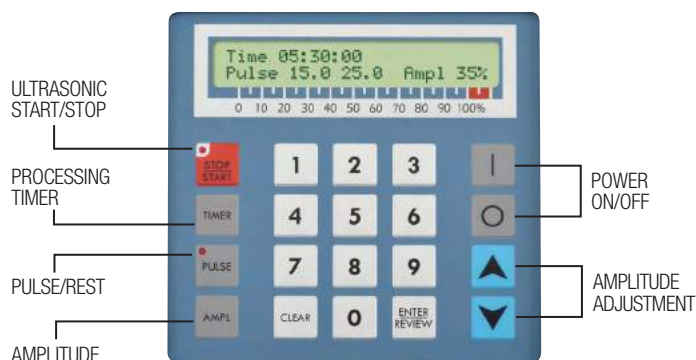
Prevents damage to circuitry if a fault occurs

RoHS compliant

Uses lead free components

Compact design

Takes up less space than competitive units



PART NO. Q125 INCLUDES:

- Generator
- Converter
- 1/8" (3 mm) diameter probe
- Power cable
- Converter cable
- Wrench set

TECHNICAL SPECIFICATIONS:

Power Rating:	125 watts
Frequency:	20 kHz
Programmable Timer:	10 hours
Adjustable Pulse On/Off:	1 second to 1 minute
Dimensions (W x L x H):	8 x 13.75 x 5.75 in. (203 x 349 x 146 mm)
Voltage:	110V, 50/60 Hz

Specify desired voltage for export.

Probes



Probes	Part # 4423	Part # 4422	Part # 4435
Processing Volume*	200 µl - 5 ml	500 µl - 15 ml	10 ml - 50 ml
Tip Diameter	5/64" (2 mm)	1/8" (3 mm)	1/4" (6 mm)
Amplitude (µm)	200	180	120

Sound Enclosure



Part #	Description
432A	Sound Enclosure with Converter Holder, Exterior Dimensions (W x H x D) 20 x 12 x 12 in. (508 x 254 x 254 mm)

Support Stand

Part #	Description
460	Support Stand with Converter Holder



Converter

Part #	Description
CL18	Replacement Converter



8 Tip Horn

Part # 4602
Tip Diameter 1/8" (3 mm)
Distance Between Tips 0.35" (9 mm) center to center



Cup Horn



Part # 4608
Horn Diameter 25/32" (20 mm)
Cup ID* 1.5" (38 mm)

*Accommodates (two)
1.5 ml microtubes or
(one) 15 ml Falcon tube.

Bibliografía

- [1] A. Prosperetti, «A generalization of the Rayleigh--Plesset equation of bubble dynamics,» *Physics of Fluids*, vol. 25, nº 3, pp. 409-410, 1982.
- [2] J.-G. Kim, A. Yousef y S. Dave, «Application of ozone for enhancing the microbiological safety and quality of foods: a review,» *Journal of Food Protection*, vol. 62, nº 9, pp. 1071-1087, 1999.
- [3] P. Paraskeva y N. Graham, «Ozonation of municipal wastewater effluents,» *Water Environment Research*, vol. 74, nº 6, pp. 569-581, 2002.
- [4] A. Agarwal, W. Ng y Y. Liu, «Principle and applications of microbubble and nanobubble technology for water treatment,» *Chemosphere*, vol. 84, nº 9, pp. 1175-1180, 2011.
- [5] S. Khasnavis, A. Jana, A. Roy, M. Mazumder, B. Bhushan, T. Wood, S. Ghosh, R. Watson y K. Pahan, «Suppression of nuclear factor-kappa B activation and inflammation in microglia by a physically-modified saline,» *The Journal of Biological Chemistry*, vol. 285, nº 35, pp. 29529-29542, 2012.
- [6] G. Greenstein y M. Tonetti, «The role of controlled drug delivery for periodontitis. The Research, Science and Therapy Committee of the American Academy of Periodontology,» *Journal of periodontology*, vol. 71, nº 1, p. 125, 2000.
- [7] K. Michioku, H. Minagawa, S. Yamada, T. Ikeguchi y N. Ohkawa, «An In-Situ Experiment on Oxygen Solubility of Micro-Bubble Aeration in A Eutrophic Dam-Reservoir,» *Proc. Int. Symp. Dams for A Changing World*, vol. 2, pp. 99-104, 2012.
- [8] R. Watson, A. Wood y G. Archambeau, «Compositions and methods for treatment of neurodegenerative diseases». US Patente 12/771,476, 30 04 2010.
- [9] J. Xu, M. Maxey y G. Karniadakis, «Numerical simulation of turbulent drag reduction using micro-bubbles,» *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 468, pp. 271-281, 2002.
- [10] M. Takahashi, «Zeta potential of microbubbles in aqueous solutions: electrical properties of the gas-water interface,» *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, nº 46, pp. 21858-21864, 2005.
- [11] H.-J. Butt y M. Kappl, *Surface and Interfacial Forces*, Germany: Wiley-VCH , 2010.

-
- [12] K. Tanaka, H. Tanaka, A. Raymond y J. Diemand, «Simple improvements to classical bubble nucleation models,» *Physical review E*, vol. 92, nº 2, p. 022401, 2015.
- [13] R. Clift, J. Grace y M. Weber, *Bubbles, drops, and particles*, New York: Courier Corporation, 2005.
- [14] Malvern Instruments Ltd, *Zetasizer Nano Series Manual*, Worcestershire, 2004.
- [15] R. Hunter, *Zeta potential in colloid science: principles and applications*, New South Wales: Academic press, 2013.
- [16] B. Kirby, *MICRO- AND NANOSCALE FLUID MECHANICS:TRANSPORT IN MICROFLUIDIC DEVICES*, New York: Cambridge University Press, 2010.
- [17] H. Flynn, «Cavitation dynamics. I. A mathematical formulation,» *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 57, nº 6, pp. 1379-1396, 1975.
- [18] G. McKinley, «OCW MIT,» MIT, 10 2013. [En línea]. Available: <http://ocw.mit.edu/courses/mechanical-engineering/2-25-advanced-fluid-mechanics-fall-2013/index.htm#>. [Último acceso: 02 12 2015].
- [19] E. White, M. Mecklenburg, S. Singer, S. Aloni y B. Regan, «Imaging nanobubbles in water with scanning transmission electron microscopy,» *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 4, nº 5, p. 055201, 2011.
- [20] K. Schmitz, *An Introduction to Dynamic Light Scattering by Macromolecules*, San Diego: Academic Press, 1990.
- [21] *Farmacopea de los Estados Unidos de America*, USP 35, Baltimore: United Book Press, 2012.
- [22] K. Kikuchi, H. Takeda, B. Rabolt, T. Okaya, Z. Ogumi, Y. Saihara y H. Noguchi, «Hydrogen particles and supersaturation in alkaline water from an Alkaline-Water electrolyzer,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 506, nº 1, pp. 22-27, 2001.
- [23] B. Kirby, «Zeta Potential in Microchannels,» de *MICRO- AND NANOSCALE FLUID MECHANICS:TRANSPORT IN MICROFLUIDIC DEVICES*, New York, Cambridge University Press, 2010, pp. 238-239.
- [24] C. Wu, K. Nasset, J. Masliyah y Z. Xu, «Generation and characterization of submicron size bubbles,» *Advances in colloid and interface science*, vol. 179, pp. 123--132, 2012.

- [25] N. Sheikov, N. McDannold, N. Vykhodtseva, F. Jolesz y K. Hynynen, «Cellular mechanisms of the blood-brain barrier opening induced by ultrasound in presence of microbubbles,» *Ultrasound in medicine & biology*, vol. 30, nº 7, pp. 979-989, 2004.